

102

ZUR
THEORIE UND GESCHICHTE
DER
FÜNFGLIEDRIGEN KOHLENSTOFFRINGE
SOWIE
EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER
HYDRINDENDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT LEIPZIG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT VON
ARNOLD KÖNIG.

7

LEIPZIG
DRUCK VON BÄR & HERMANN.
1889.

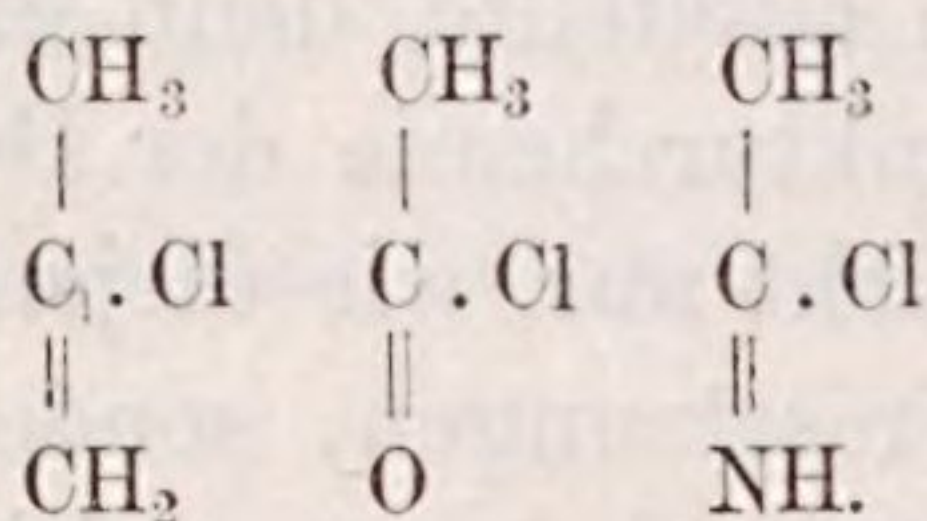
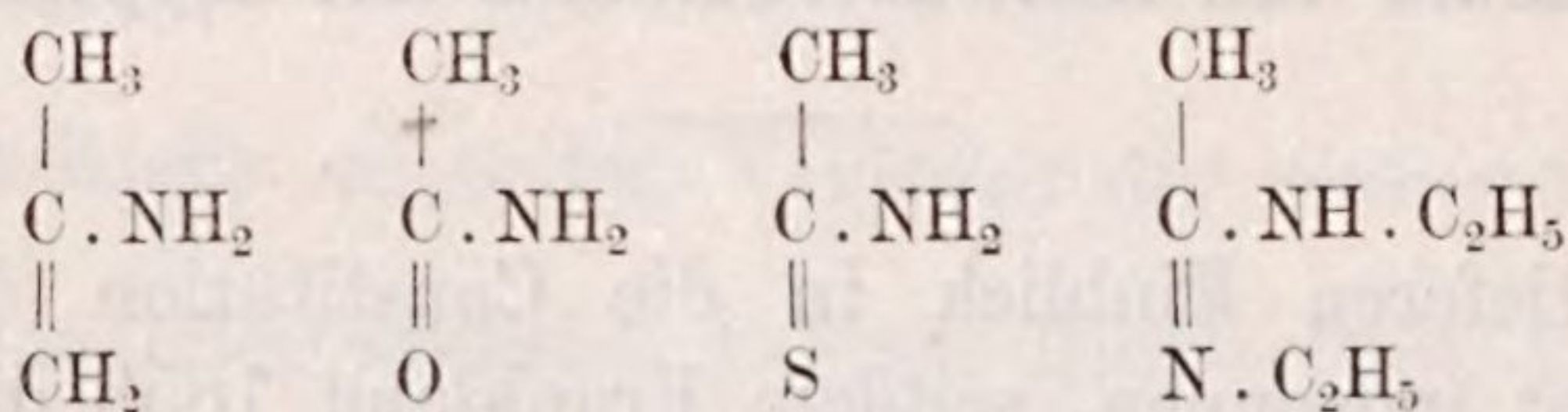
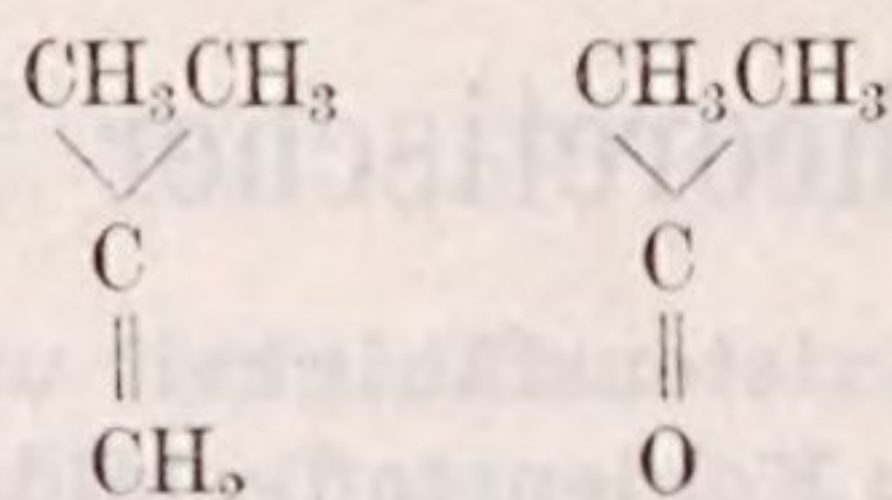
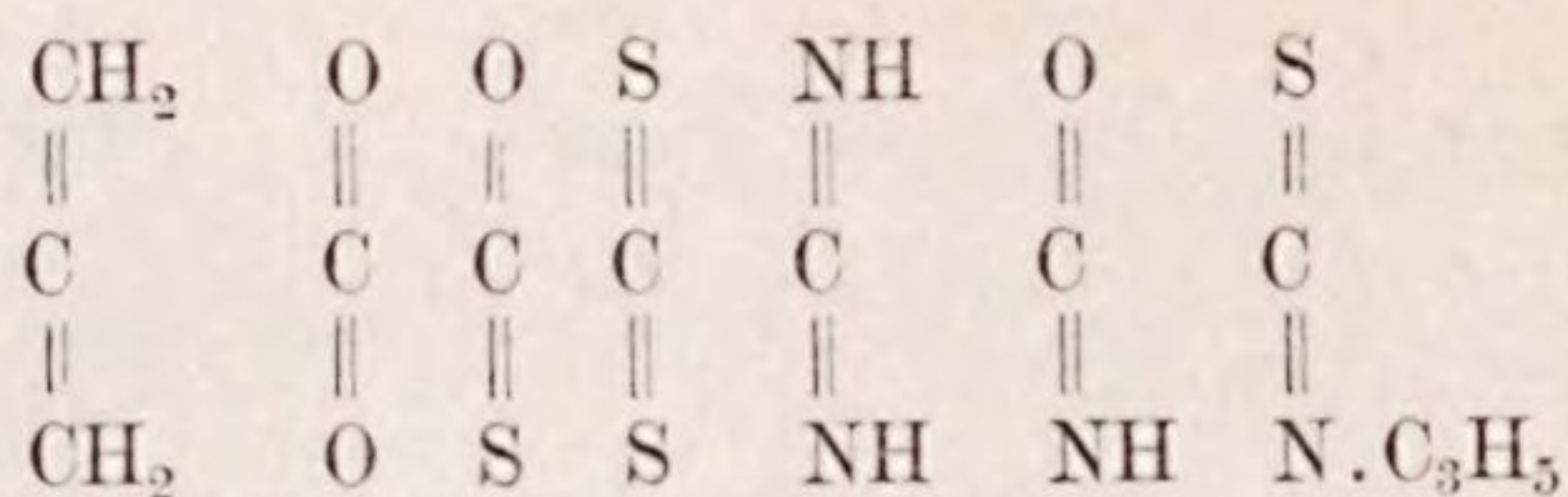
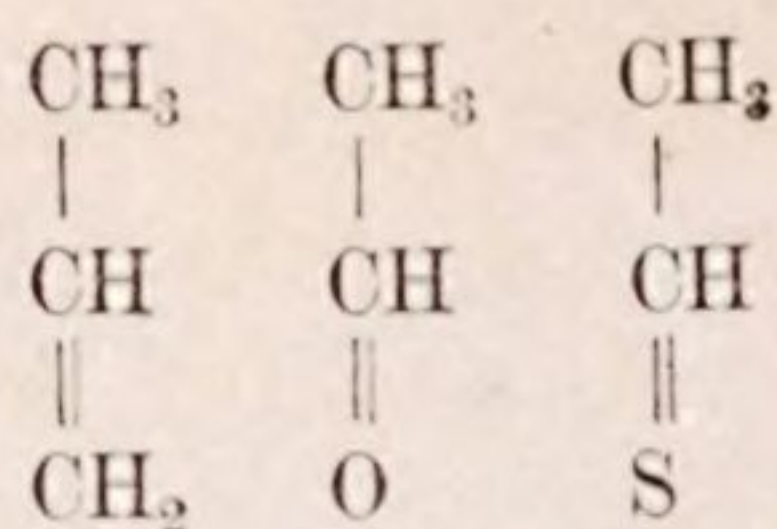
An dieser Stelle sei es dem Verfasser der vorliegenden Arbeit gestattet, seinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Versuche seinen herzlichsten Dank auszusprechen.

A. Theoretischer Teil.

Betrachtungen über die Existenzfähigkeit und über die Isomerieverhältnisse der ringförmigen Kohlenstoffgebilde. Berechnung des räumlichen Abstandes von Kohlenstoffatomen mit doppelter Bindung.

Einen tieferen Einblick in die Constitution der Moleküle haben wir erst gewonnen, seitdem Frankland 1853 die Lehre von der Valenz der Elemente aufstellte, denn erst durch diese war für die jetzt herrschende Strukturchemie der Boden geebnet. Die Formeln der letzteren sind nicht nur, wie diejenigen der Radikaltheorie, Bilder der chemischen Umsetzungen, sondern sie zeigen uns nach Butlerow die „Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem Molekül“, ohne jedoch über die räumliche Verteilung der Atome etwas auszudrücken. Dieser letzteren Frage traten Lebel und van 't Hoff näher, indem sie gleichzeitig im Jahre 1874 zur Erklärung der Circularpolarisation mancher Körper die Lehre von dem asymmetrischen Kohlenstoffatome entwickelten. J. Wislicenus hat uns dann in seiner Abhandlung „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen“ eine ganz neue Perspektive eröffnet.

Nachdem wir durch die genannten Forscher gelernt haben, chemische Körper stereometrisch zu betrachten, möge man mir gestatten, einige Atome oder Atomcomplexe in Bezug auf ihre relative Grösse zu vergleichen. Wir sehen, daß ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die Imidogruppe ausserordentlich häufig denselben Platz ausfüllt, wie das zweiwertige Radikal Methylen. Die folgenden Formeln werden an diese Fälle erinnern:



Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß die Angriffspunkte der beiden Valenzen des Sauerstoff- und Schwefelatomes und der Imidogruppe ungefähr dieselbe Entfernung von einander haben, wie diejenigen der Methylengruppe. Wenn wir uns dabei die Angriffspunkte der vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms in die Ecken eines Tetraäders verlegt denken, so haben wir uns vorzustellen, daß diejenigen des Sauerstoffatoms, des Schwefelatomes und der Imidogruppe in den Endpunkten einer geraden Linie von der durchschnittlichen (da das Tetraëder nicht regulär zu sein braucht) Länge einer solchen Tetraëderkante gelegen sind. Jedenfalls hat überall, wo in einem Molekul ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Imidogruppe steht, eine Methylengruppe resp. eine Kante eines Kohlenstofftetraäders Platz.

Wir kennen nun eine große Anzahl organischer Verbindungen, in denen mehrere Kohlenstoffatome mit einem Sauerstoff-, Schwefel-

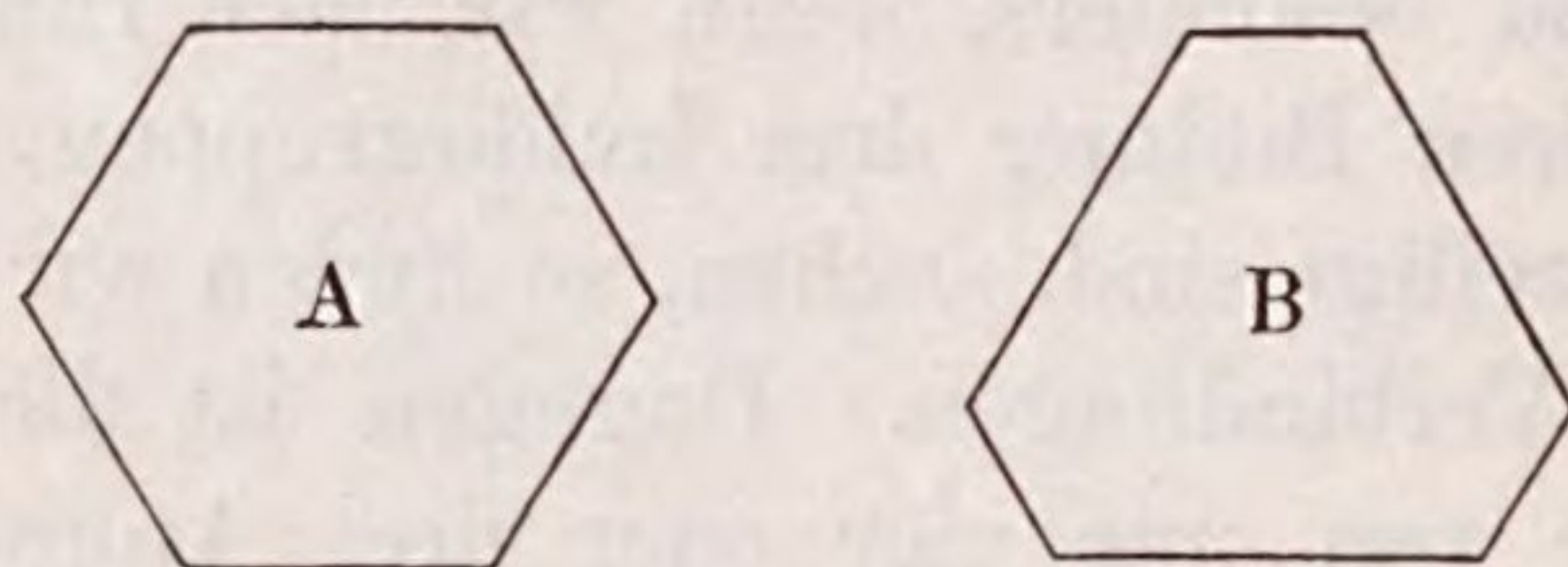
oder Stickstoffatom zusammen einen Ring bilden, und zwar muß uns, wenn wir diese Körper durchgehen, auffallen, daß dieser Ring bei den meisten nur aus fünf Atomen besteht. Wir erinnern uns, daß zweibasische Säuren und Thiosäuren, ferner Oxysäuren und Amide zweibasischer Säuren in der Regel nur dann bei dem Erhitzen eine innere Condensation unter Austritt von Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak erleiden, wenn sich ein aus fünf Atomen bestehender Ring zu bilden vermag; seltener ist die Bildung von sechsgliedrigen Ringen. Ferner finden wir in den Molekularformeln vieler Harnstoffderivate und in den Formeln des Äthylenäthylidenoxydes, des Acetoglycerals, der Piperonylsäure, des *o*-Hydrazinbenzoesäureanhydrides solche Fünfringe, in denen zwei Imidogruppen oder Sauerstoffatome vorhanden sind. Zwar kennen wir auch viele Verbindungen, deren Molekularformeln einen Ring von sechs Atomen, darunter zwei Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome, darbieten, wie Homophtalsäureanhydrid, Homophtalimid, Diäthylenoxyd, Alloxan, Dialursäure, Uramil, Harnsäure, in welcher zugleich ein Fünfring vorhanden ist, und besonders, wenn wir nach ringförmigen Atomcomplexen, an deren Bildung drei Imidogruppen, Sauerstoff- oder Schwefelatome beteiligt sind, suchen, so finden wir noch eine Menge hierhergehöriger Verbindungen. Dagegen ist die Zahl derjenigen mit einem Ringe von nur vier oder drei Atomen gering. Von letzteren kennen wir nur das Äthylenoxyd mit seinen Derivaten, wie Glycid, Epichlorhydrin, und von Vierringen das Trimethylenoxyd und das Anthranil. Zur Bildung von siebengliedrigen Ringen endlich ist nach allen bisherigen Erfahrungen ebenfalls keine Tendenz vorhanden, und wo solche bestehen, sind sie schwer beständig. So zerfällt z. B. das Diphensäureanhydrid bei der Destillation teilweise in Kohlensäure und Fluorenketon.

Wenn wir nun aus der größeren oder geringeren Häufigkeit des Vorkommens solcher ringförmigen Bindungen einen Schluß auf das leichtere oder schwerere Zustandekommen derselben machen und zugleich in Betracht ziehen, daß eine Methylengruppe den Platz einer Imidogruppe, eines Sauerstoff- oder Schwefelatomes auszufüllen vermag, so müssen wir daraus folgern, daß auch von Kohlenstoffketten mit ringförmiger Bindung diejenigen mit fünf oder sechs Atomen am beständigsten sind. Bis vor kurzem kannten wir jedoch fast nur derartige Sechsringe, nämlich Derivate des hydrierten

Benzols und Naphtalins¹⁾ und ihr Vorkommen ist uns ein neuer Beweis, daß eine Methylengruppe den Raum eines Sauerstoff-atomes etc. auszufüllen vermag.²⁾ Die Kenntniss fünfgliedriger Kohlenstoffringe war jedoch, wie gesagt, vor einigen Jahren noch eine sehr geringe, obgleich doch nach den obigen Betrachtungen sie gerade am meisten existenzfähig sein müssen, und zwar müssen den Laktonringen etc. entsprechend gesättigte und ungesättigte Fünfringe möglich sein. Entweder sind alle fünf Atome analog

¹⁾ Die eigentlichen aromatischen Körper gehören nicht hierher, da sie überhaupt keine Methylengruppe im Kern besitzen.

²⁾ Allerdings kommen bei dieser Frage der Platzausfüllung diejenigen Körper, welche einen Sechsring mit drei Sauerstoff- oder Stickstoffatomen enthalten, wie der Paraldehyd oder die Derivate der Cyanursäure, gar nicht in Betracht, weil in ihnen sämtlich die drei Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome symmetrisch zu einander liegen und deshalb die Schließung des Ringes auch nicht stören würden, wenn sie größer oder kleiner als die Kohlenstoffatome sein würden. Denn der Schluß des Ringes A erfolgt genau bei derselben Spannung oder bei derselben Größe der Winkel wie derjenige des Ringes B:



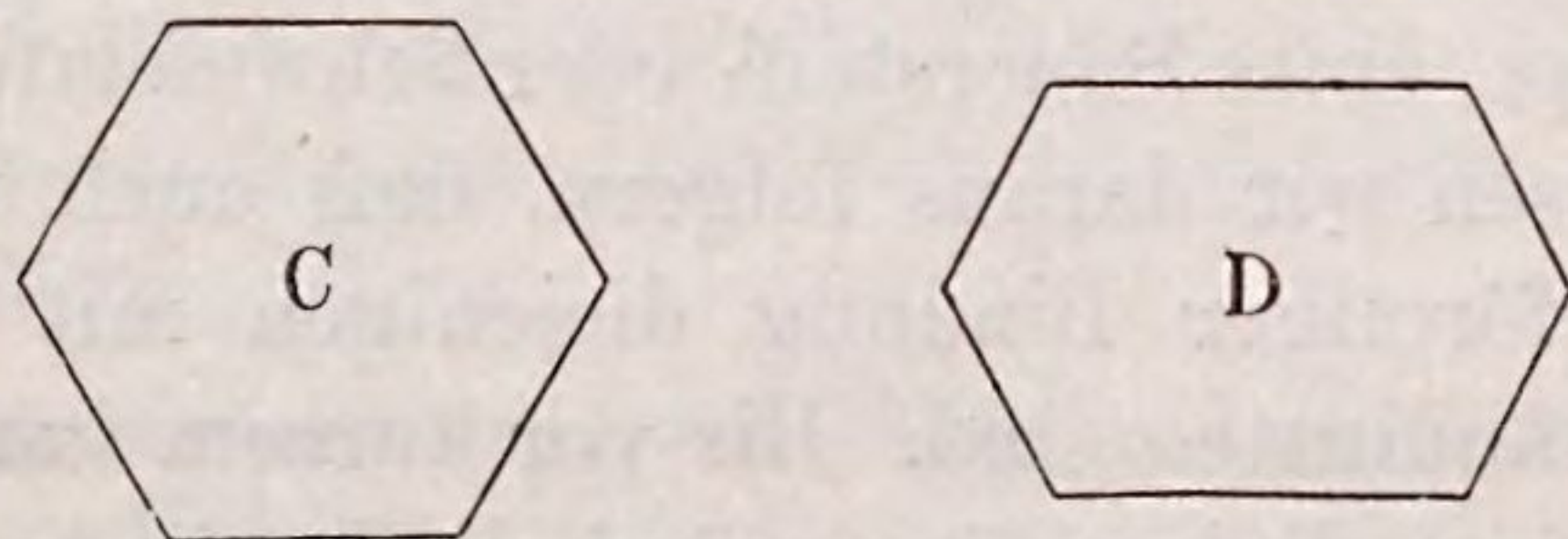
Auch die Schwefel enthaltenden Ringe, in denen der Schwefel ebenso angeordnet ist, wie der Ring des Methylensulfides, welches nach A. W. Hoffmann

aus drei Molekulan besteht, dessen Formel demnach
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{S} \end{array}$$
 ist, ge-

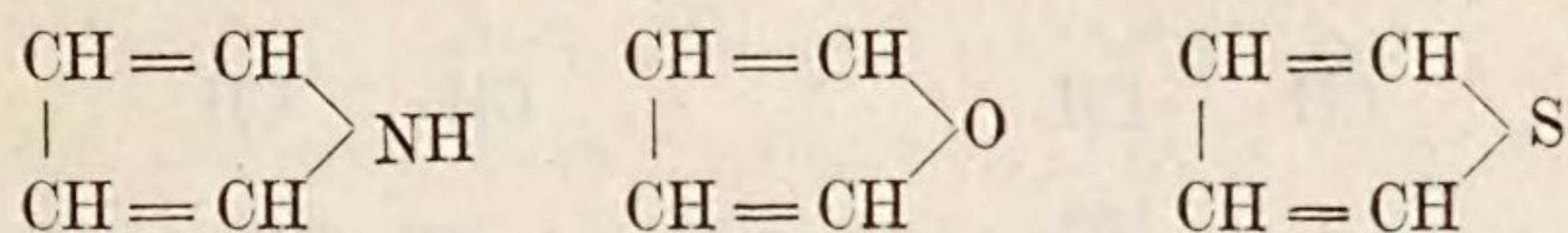
hören nicht hierher. Ebenso sind diejenigen Ringe, welche zwei Schwefelatome an zwei einander gegenüberliegenden Stellen besitzen, wie der des Äthylensulfides, welches nach Hasemann aus zwei Molekulan besteht, also die Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 \end{array}$$
 haben muß, an dieser Stelle ausser Acht zu lassen, denn auch

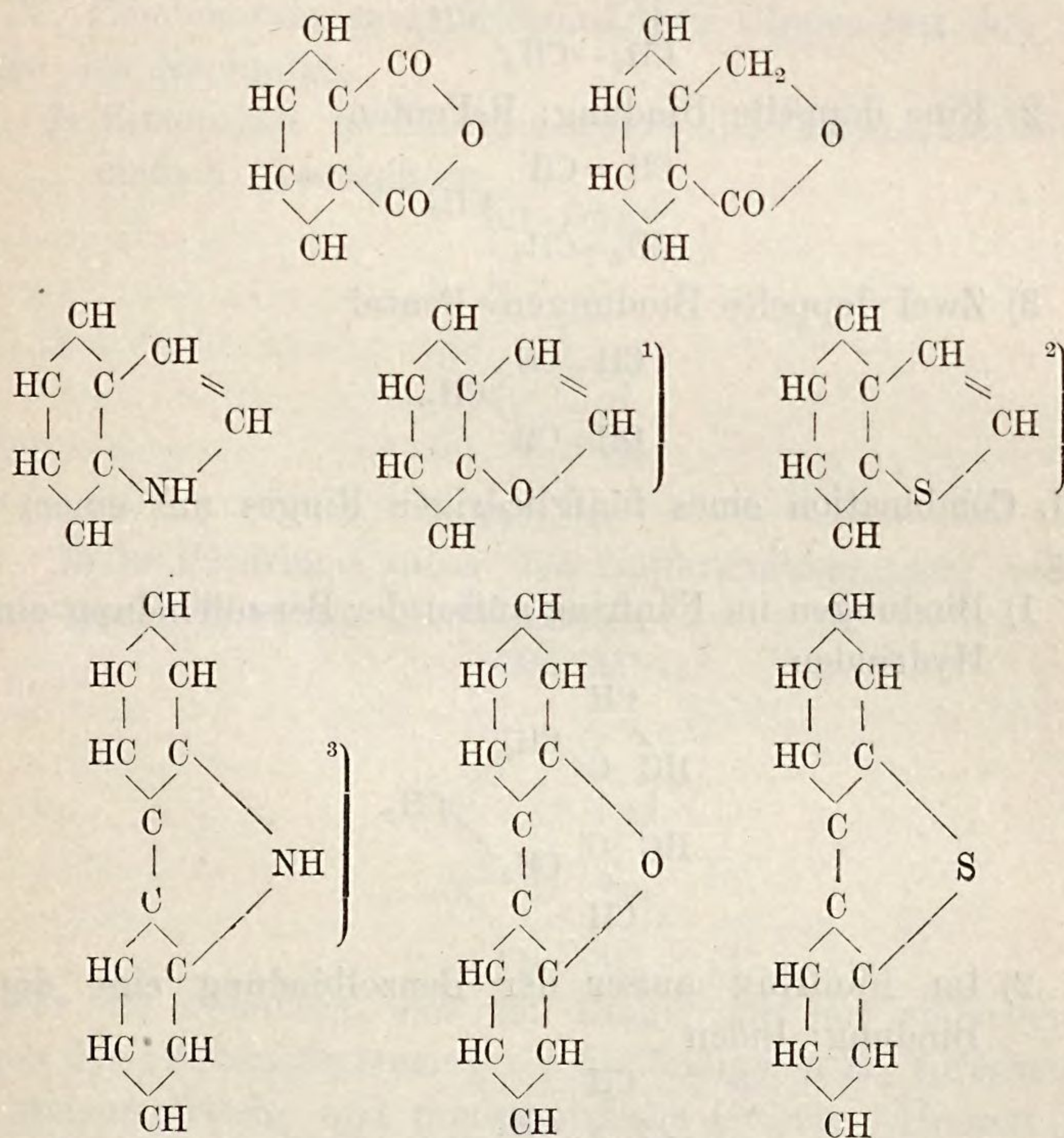
hier ist bei verschiedener Größe der Schwefelatome die Spannung des Ringes dieselbe: die Winkel des Ringes C sind dieselben wie die des Ringes D:



der Bindung im Succinimid, Bernsteinsäureanhydrid und dem Lakton der γ -Oxybuttersäure einfach unter einander verbunden, oder es sind wie im Maleinsäureimid, Maleinsäureanhydrid und in der Aconsäure und wie im Pyrrol, Furfuran und Thiophen, falls diesen Verbindungen die Formeln



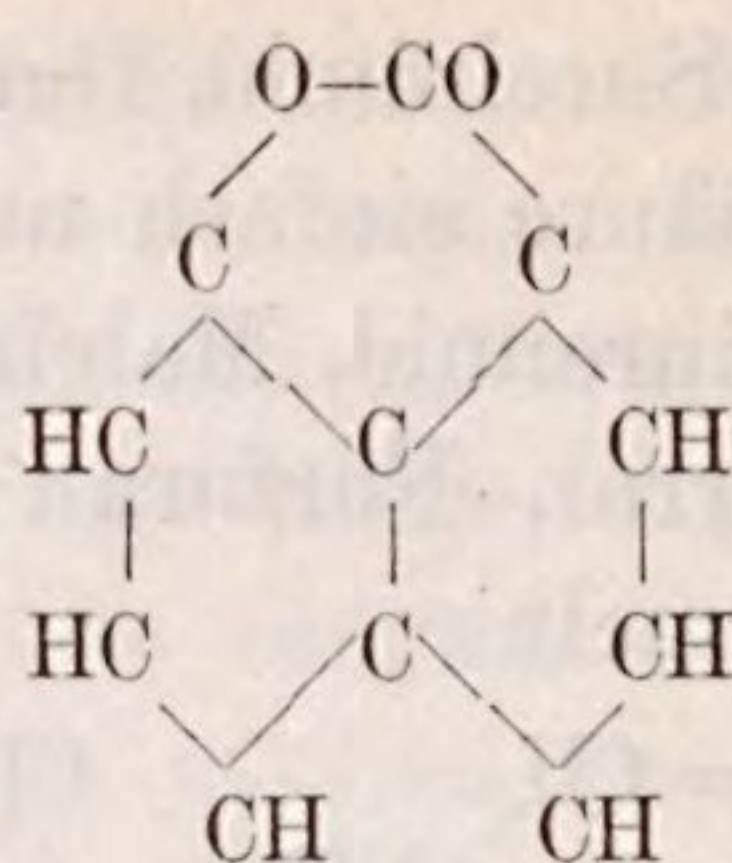
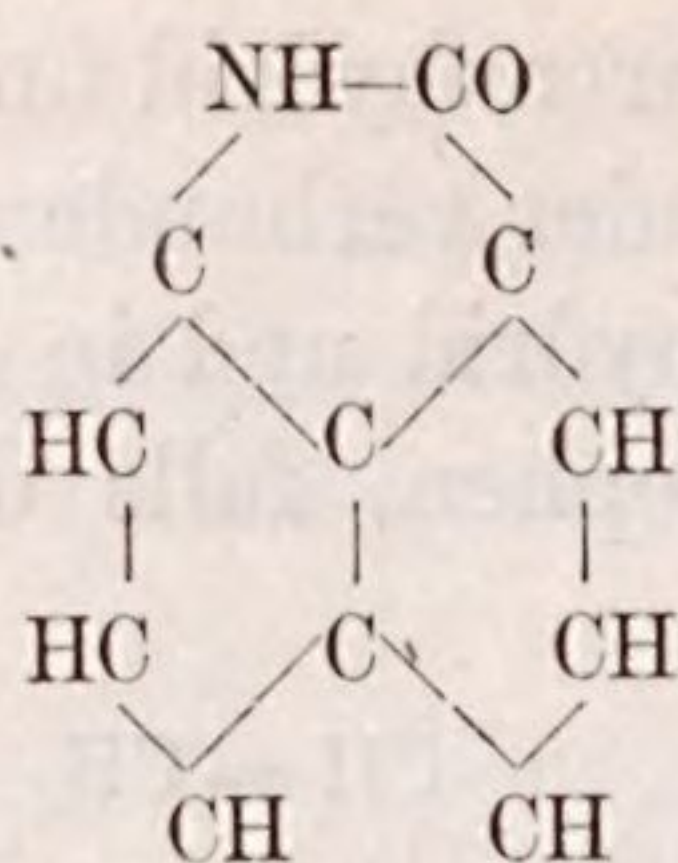
zukommen, eine bzw. zwei doppelte Bindungen vorhanden. Schließlich können zwei, vier oder auch drei Atome zugleich an der Bildung eines resp. zweier Benzolringe beteiligt sein und dabei vielleicht nach Kekulé's Hypothese bald einfach, bald doppelt gebunden sein entsprechend den folgenden Formeln:



¹⁾ Cumaron, siehe Fittig und Ebert, Ann. 216, 169.

²⁾ Bezüglich der Formel des Thionapthens vergl. Ber. 19, 1432, 1667, 1617.

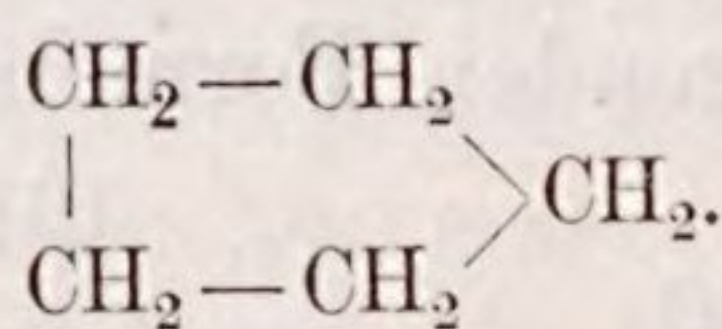
³⁾ Über die Constitution des Carbazols vergl. Goske Ber. 20, 231.



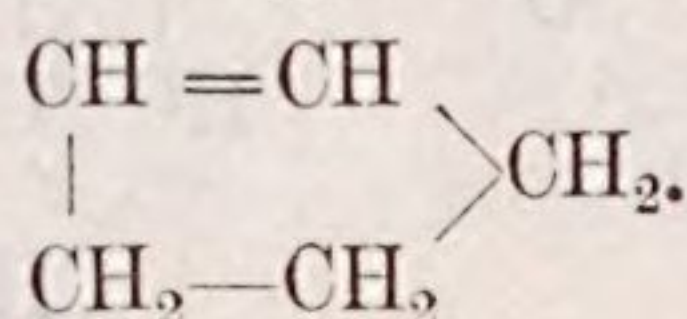
Es ergibt sich demnach die folgende Einteilung dieser Körperklasse:

I. Ein einfacher fünfgliedriger Ring.

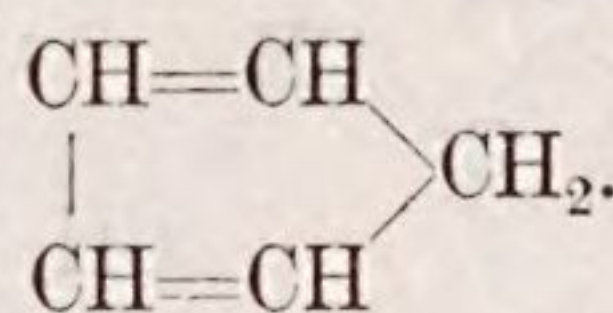
- 1) Lauter einfache Bindungen im Kohlenstoffkern: Pentamethylen



- 2) Eine doppelte Bindung: R-Penten

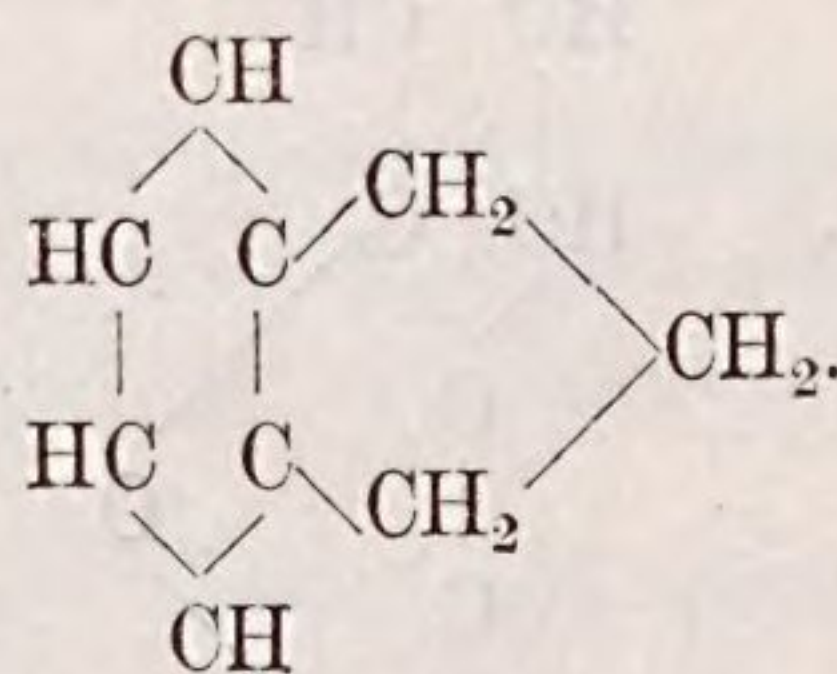


- 3) Zwei doppelte Bindungen: Pentol

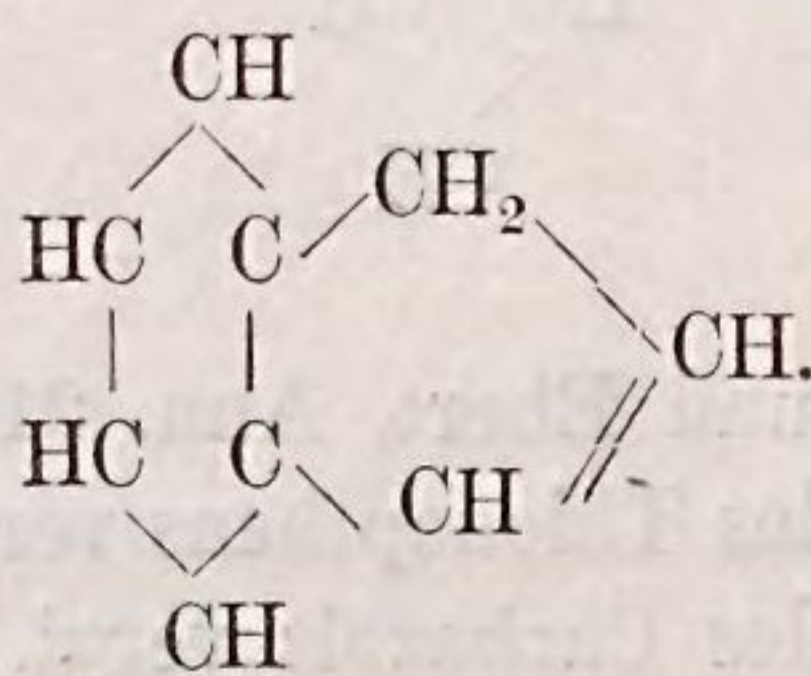


II. Combination eines fünfgliedrigen Ringes mit einem Benzolring.

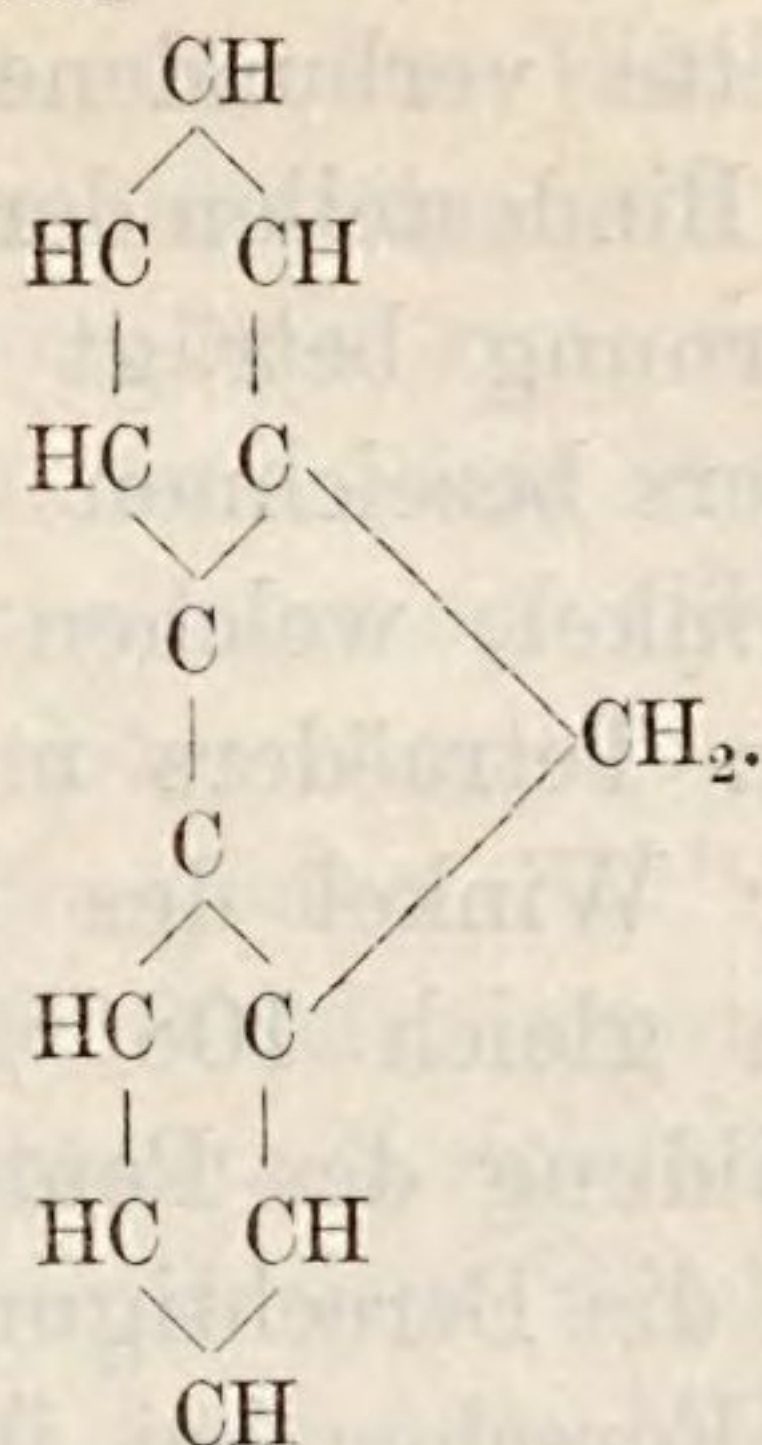
- 1) Bindungen im Fünfring außer der Benzolbindung einfach: Hydrinden



- 2) Im Fünfring außer der Benzolbindung eine doppelte Bindung: Inden

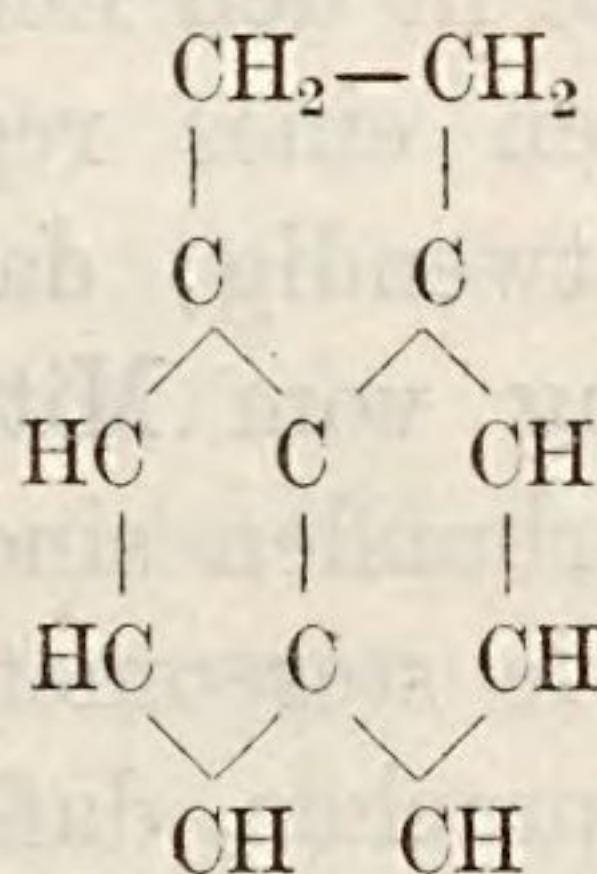


III. Combination eines fünfgliedrigen Ringes mit zwei getrennten Benzolringen: Fluoren

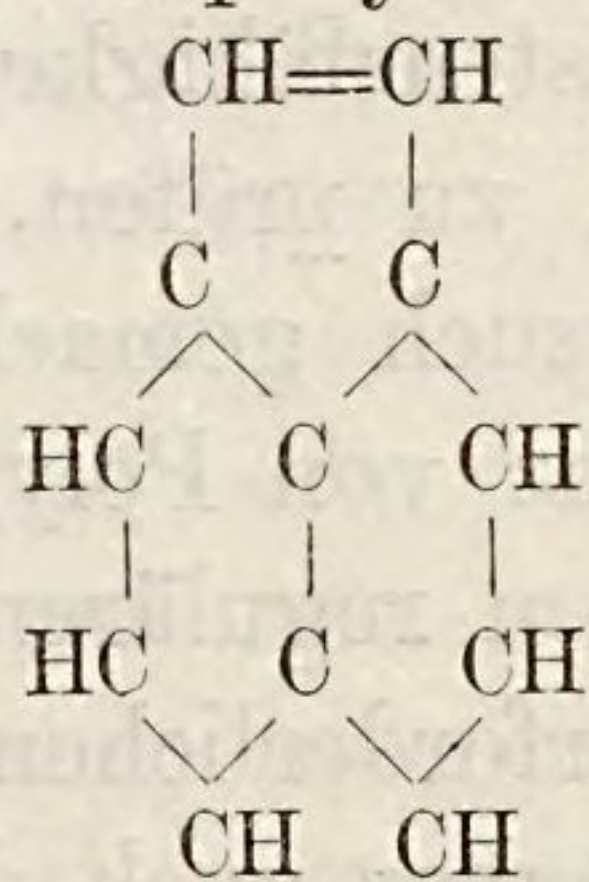


IV. Combination eines fünfgliedrigen Ringes mit den beiden Ringen des Naphtalins.

1) Bindungen im Fünfring außer den Naphtalinbindungen einfach: Acenaphten



2) Im Fünfringe außer den Naphtalinbindungen eine doppelte Bindung: Acenaphtylen



Für die Annahme, daß von Ringen mit nur einfachen Bindungen der Pentamethylenring am beständigsten ist, sprechen auch rein stereometrische und goniometrische Gründe. Hierauf haben zuerst A. v. Baeyer¹⁾ und J. Wislicenus²⁾ hingewiesen. So zeigt der

¹⁾ Ber. 18, 2277.

²⁾ Die oben citierte Abhandlung: „Über die räumliche Anordnung der Atome etc.“ aus den Abhandl. d. Königl. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften 1887, I.

letztere Forscher, daß, wenn man die vier Bindestellen des Kohlenstoffatoms in die Ecken eines regulären Tetraäders verlegt, bei fünf zu einfacher Kette verbundenen Kohlenstoffatom-Systemen die correspondierenden Bindestellen der beiden endständigen sich fast berühren. Ihre Entfernung beträgt nur $0,111 s$, wenn wir mit s die Kante des Tetraäders bezeichnen. v. Baeyer macht darauf aufmerksam, daß der Winkel, welchen die längeren Abschnitte der Höhen eines regulären Tetraäders mit einander bilden, $109^{\circ} 28'$ beträgt, während der Winkel des regelmäßigen Fünfecks fast ebenso groß, nämlich gleich 108° ¹⁾ ist. Wenn nun die Praxis wirklich die leichte Bildung des Pentamethylenringes bestätigt, so wird damit umgekehrt die Berechtigung der Annahme, von welcher die beiden genannten Forscher bei ihren Deduktionen ausgingen, daß nämlich die vier Bindestellen des Kohlenstoffatoms gegen seinen Mittelpunkt gleichwertige Lagen besitzen, dargethan, d. h. wir dürfen dann behaupten, daß bei einfacher Bindung von Kohlenstoffatomen ihre Bindepunkte in den Ecken oder in irgend welchen anderen Punkten der Höhen eines regulären Tetraäders liegen. Die letztere Clausel ist notwendig, da Atome verschiedener Art nicht die gleiche Entfernung vom Mittelpunkte des Kohlenstoffatoms, mit welchem sie verbunden sind, zu haben brauchen.

Wir haben gesehen, wie stereometrische und goniometrische Gründe für die Annahme sprachen, daß von Ringen mit nur einfachen Bindungen der Pentamethylenring am beständigsten ist. Die Prinzipien dieser Rechnungen lassen sich nicht so ohne weiteres benutzen, um die Existenzfähigkeit von Ringen, welche doppelte Bindungen enthalten, zu prüfen, obgleich von van 't Hoff²⁾ und Wunderlich³⁾ der Versuch gemacht worden ist. Wenn wir die Möglichkeit der Existenz von Polygonen beweisen wollen, so genügt es nicht, wie bei den regulären Polygonen, nachzuweisen, daß die Winkel in der erforderlichen Anzahl von Graden vorhanden sind, sondern wir haben auch die Länge der Seiten zu be-

1) Van 't Hoff bringt in seinem Referat über Baeyers Entwicklung, „Dix années dans l'histoire d'une théorie“ p. 101, den Winkel des regelmäßigen Fünfecks fälschlich zu 106° und infolgedessen die Differenz zwischen diesem und dem Höhenwinkel des Tetraäders zu 3° .

2) loc. cit.

3) Wunderlich, „Configuration organischer Moleküle“ (1886), p. 23.

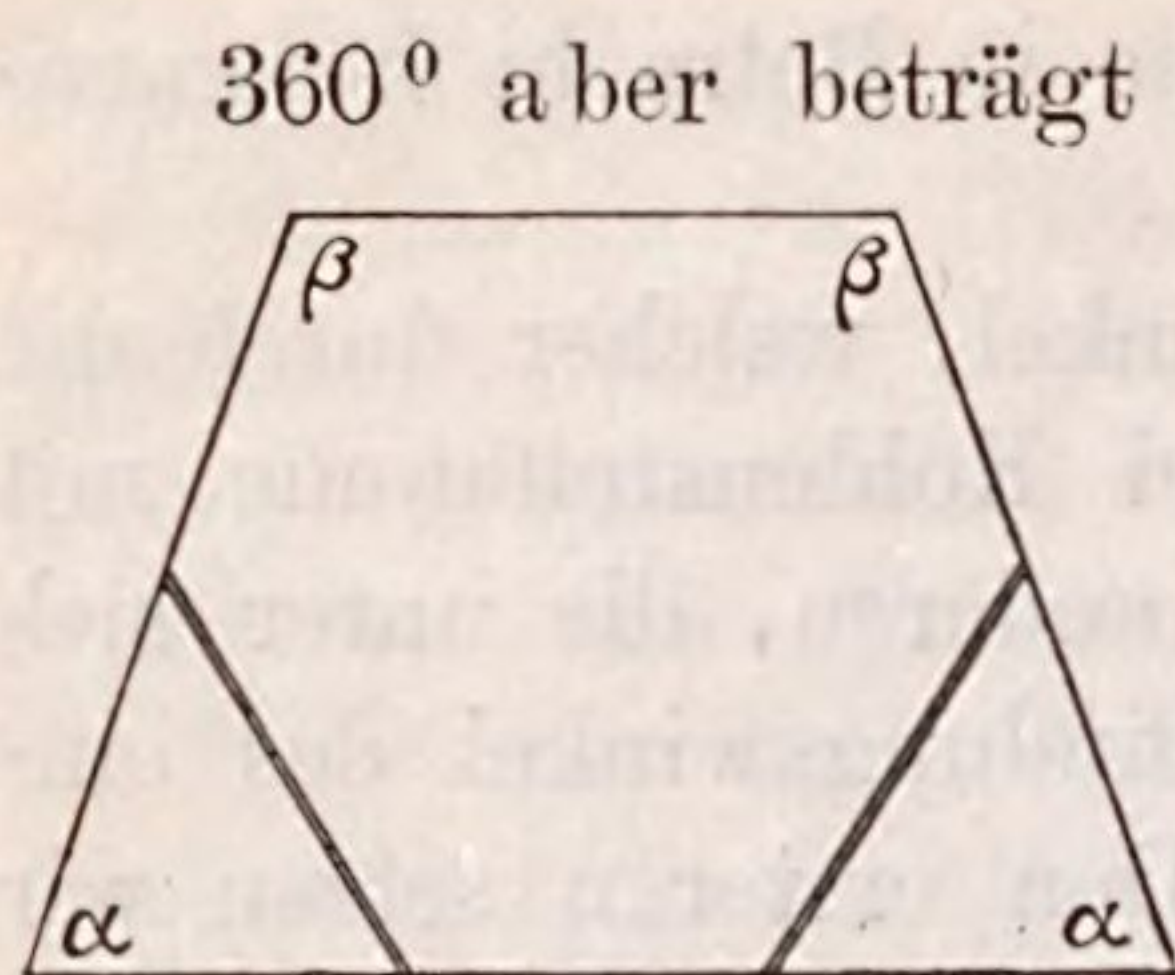


Fig. 2.

360° aber beträgt auch die Summe der Winkel im Viereck. Der Schluß dieses Ringes würde auch nicht gestört werden, wenn wir die Abstände der Atome berücksichtigen und dabei annehmen wollten, daß diese den Entfernungen der Schwerpunkte von zwei Tetraëdern, welche wir das eine Mal mit einer Ecke, das andere Mal mit einer Kante zusammenlegen, entsprechen. Dies leuchtet sofort ein, wenn wir wie in Figur 3 an die beiden Tetraëder eines Doppelsystemes

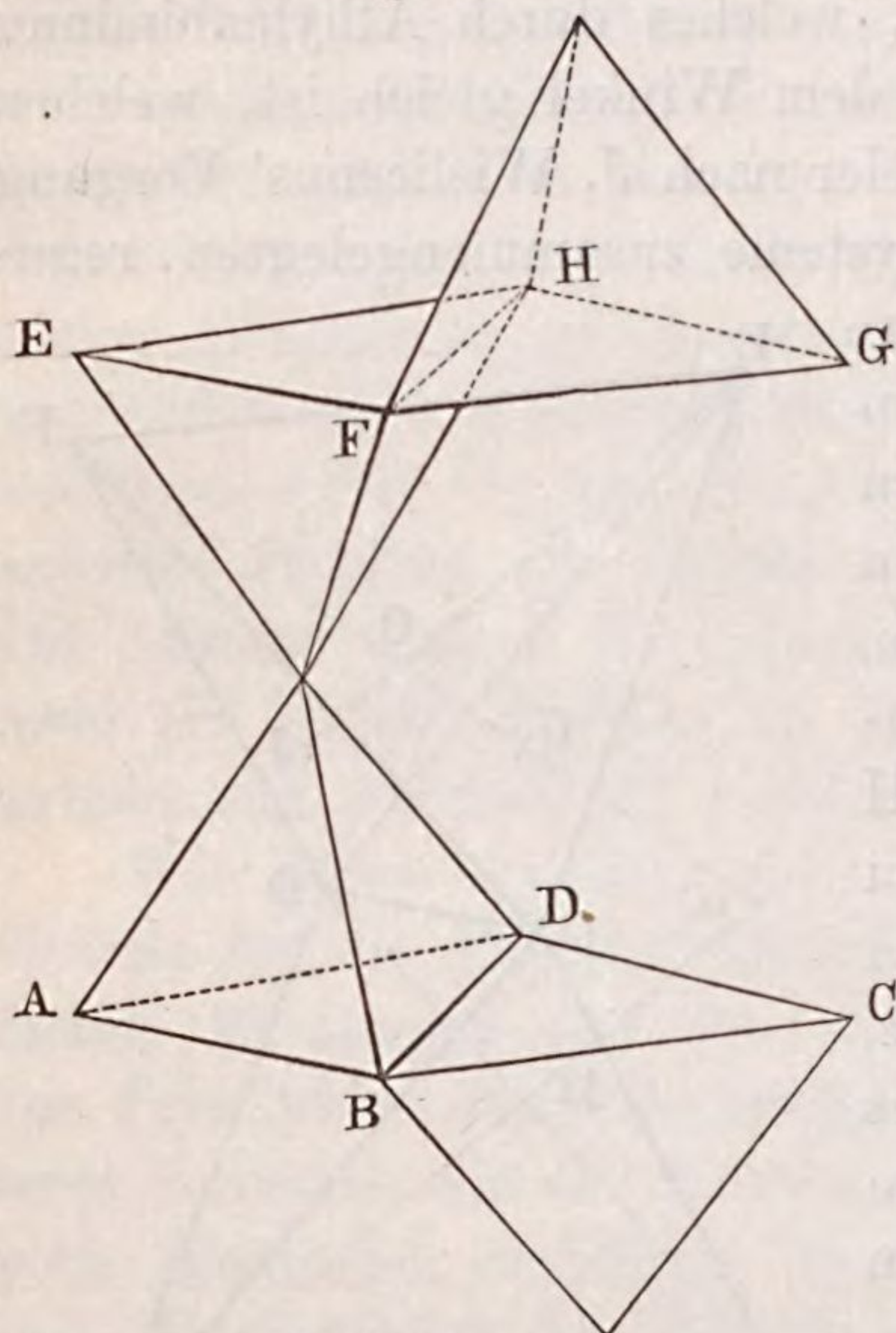


Fig. 3.

mit einfacher Bindung je ein weiteres Tetraëder mit einer Kante anlegen. Es sind dann die Ebenen ABCD und EFGH parallel und deshalb die Bindepunkte C und G genau so weit von einander entfernt, wie A und E, wir können also zwischen C und G noch ein Doppelsystem mit einfacher Bindung einschalten.

Entsprechen nun die That-sachen dieser Theorie, daß das Dihydrobenzolskelett der beständigeste Ring sei? Wunderlich¹⁾ führt die Häufigkeit der Chinone und Terpene für diese Hypothese in das Feld. Was die Chinone anbetrifft, so ist ihre Constitution als

Dihydrobenzolderivate keineswegs erwiesen, und die Terpene finden wir fast sämtlich im pflanzlichen Organismus, wo oft die compliciertesten und unbeständigsten Körper gebildet werden. Denn Beständigkeit des Skelettes zeigen die angeführten Körperklassen keineswegs. Wenn wir auch annehmen wollen, die Chinone seien ketonartiger Natur, so müßten sie doch, wenn der Dihydrobenzolring den Vorzug vor dem Benzolringe hätte, bei der Reduktion in Oxyderivate des Hydrobenzols statt in solche des Benzols über-

¹⁾ Wunderlich, loc. cit.

gehen. Auch die Terpene verwandeln sich leicht in Benzolderivate, das Pinen z. B. oxydiert sich schon an der Luft zum Teil zu Cymol. Und doch kommen wir, wenn wir nach denselben Prinzipien wie beim Dihydrobenzol die Beständigkeit des Benzolringes prüfen, zu einem ungünstigeren Resultate als dort.

Im Benzol sind nach Kekulé's Theorie, die wir hier zu Grunde legen, drei Doppelatome mit zweifachen Bindungen vorhanden, jedes Doppelatom im Ringe muß also zum Bindungswinkel den Winkel des gleichseitigen Dreiecks, nämlich 60° haben, während es im spannungslosen Zustande den Bindungswinkel von ca. $70\frac{1}{2}^\circ$ besitzen, bei der Ringschließung also eine Verminderung desselben um $10\frac{1}{2}^\circ$ erleiden soll, wodurch, wie von Baeyer sich ausdrückt, eine gewisse Spannung würde hervorgerufen werden. Dementsprechend liefert auch die Konstruktion aus regulären Tetraëdern keinen geschlossenen Ring. Legen wir nämlich an das vierfache Tetraëdersystem in Figur 3 bei G noch ein Doppelsystem mit doppelter Bindung derartig an (siehe Fig. 4), daß die Höhe GS des einen Tetraëders in die Verlängerung der Höhe RG fällt und die Schwerpunkte sämtlicher Tetraëder in einer Ebene liegen, so haben die Bindepunkte C und P der endständigen Tetraëder noch einen nennenswerten Abstand, den wir im Folgenden berechnen wollen.

Verbinden wir die Punkte C, P, K und G mit einander, so erhalten wir in $\triangle CKG$ und $\triangle KGP$ zwei congruente, gleichschenklige Dreiecke, deren Seiten uns bekannt sind. Es ist nämlich die Basis $CG = KP$ gleich RS, der doppelten Höhe des Tetraëders, also, wenn wir die Kante des letzteren mit s bezeichnen, gleich $2s\sqrt{\frac{2}{3}}$ und der Schenkel $GP = GK = KC$ ist gleich $TU = s\sqrt{2}$. Auch die Winkel sind uns schon bekannt. Da nämlich KC parallel TU und GC parallel der Tetraëderhöhe JW (weil beide senkrecht auf der Ebene ABCD) ist, so ist der eingeschlossene Winkel KCG gleich dem Winkel YZX. Dieser ist aber als Basiswinkel des gleichschenkligen Dreiecks YXZ das halbe Supplement des Winkels X, welcher den Bindungswinkel des Doppelatomes mit zweifacher Bindung vorstellt. $\angle KCG = \angle KGC$ ist demnach gleich $54^\circ 44' 8''$ und $\angle CKG = \angle KGP$ ist gleich $70^\circ 31' 44''$; ihre Differenz ist $\alpha = 15^\circ 47' 36'$. Jetzt haben wir im Dreieck CGP die zur Bestimmung nötigen Teile, die Seite GC, GP und den eingeschlossenen Winkel α , und können daraus die Seite CP nach dem Projektionssatze berechnen:

$$\begin{aligned}
 CP &= \sqrt{GC^2 + GP^2 - 2 GC \cdot GP \cdot \cos \alpha} \\
 &= \sqrt{\left(2s \sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 + \left(s \sqrt{2}\right)^2 - 2 \cdot 2s \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot s \sqrt{2} \cdot \cos 15^\circ 47' 36''} \\
 &= s \sqrt{4,66666 - 4,44444} \\
 CP &= 0,4714044 s.^1)
 \end{aligned}$$

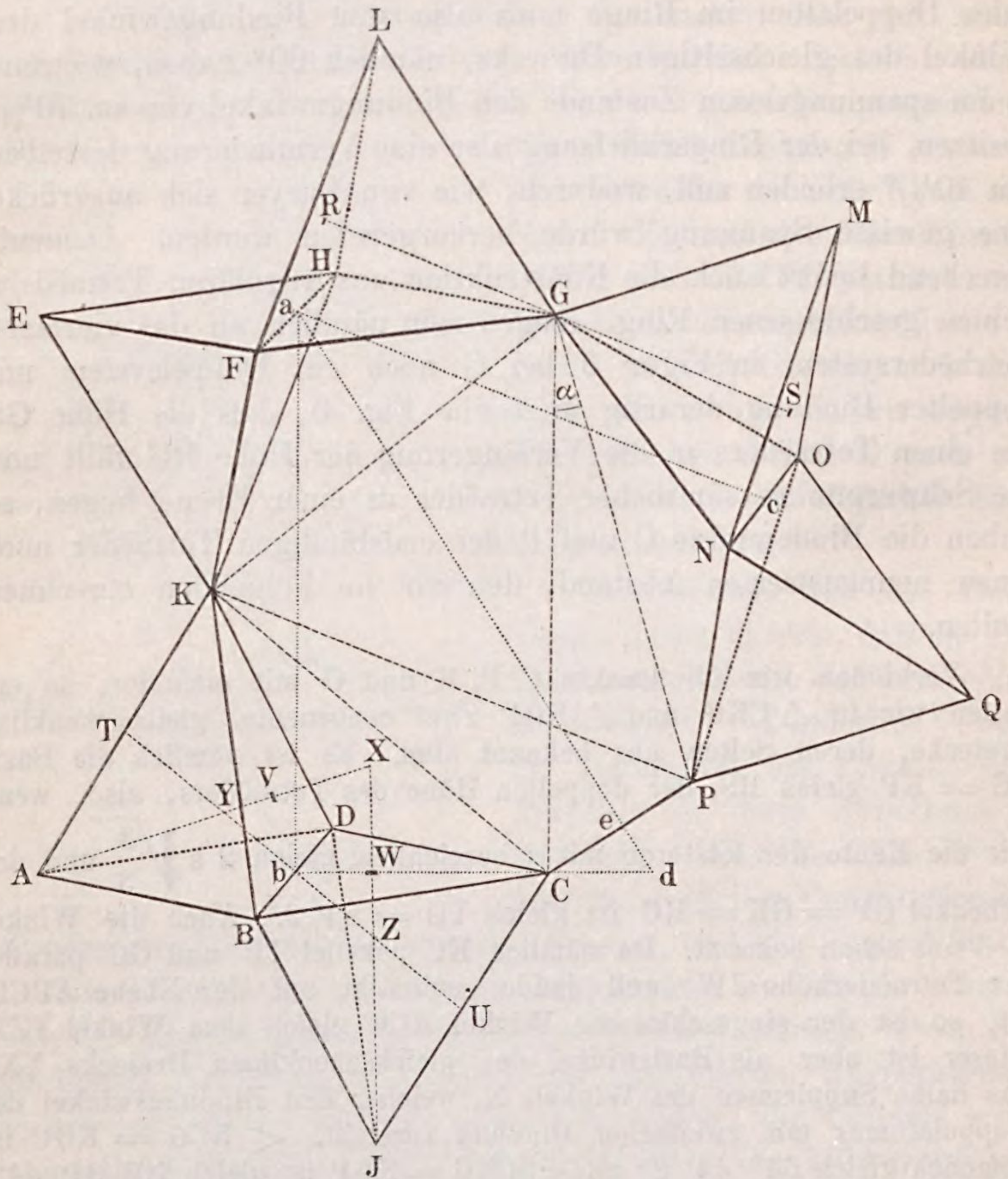


Fig. 4.

Wir sehen, daß wir bei der Voraussetzung, die Entfernung der Bindestellen im Kohlenstoffdoppelatome mit zweifacher Bin-

¹⁾ Fast noch einfacher gestaltet sich die Berechnung folgendermaßen:

dung entspräche dem Abstände der correspondierenden Ecken in zwei mit einer Kante aneinandergelegten, regulären Tetraëdern und der Bindungswinkel sei gleich dem Winkel, unter welchem die von diesen Ecken aus auf die gegenüberliegenden Tetraëderseiten gefällten Höhen sich in ihrer Verlängerung schneiden, aus drei solchen Doppelsystemen keinen in sich selbst zurücklaufenden Ring construieren können. Die Entfernung zweier correspondierenden Bindestellen in den beiden endständigen Atomen kommt vielmehr, wenn die Schwerpunkte der Atome in einer Ebene liegen, fast der Hälfte des Abstandes zweier Bindestellen im einfachen Atome gleich. Es wäre also keine Ursache vorhanden, warum nicht ebensogut wie Benzolringe auch siebengliedrige Kohlenstoffringe mit drei doppelten Bindungen vorkommen sollten, während uns doch kein einziger Körper, der einen solchen enthält, bekannt ist. Es bedarf unsere Voraussetzung also jedenfalls einer Korrektur. Wir könnten nun annehmen, daß die Kohlenstoffatome im Doppelsysteme näher zusammenliegen, als wir vorausgesetzt haben; aber auch dann können sich die genannten Bindestellen nicht berühren. Ihre Entfernung beträgt im günstigsten Falle, wenn nämlich die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome, welche doppelt verbunden sind, in einen Punkt zusammenfallen, immer noch $0,235702$ s, d. h. etwa den vierten Teil der Entfernung zweier Bindestellen im einfachen Kohlenstoffatom.¹⁾ Dieser allergünstigste Fall ist jedoch ausgeschlossen, weil die Atome doch wohl mate-

Wenn wir a, die Mitte von FH, mit den Mitten von BD und NO verbinden (siehe feinen Hülfslinien in Fig. 4), und den so entstandenen Winkel bac, welcher gleich dem Bindungswinkel des Doppelatomes mit zweifacher Bindung ist, halbieren, und die Halbierungslinie verlängern, bis sie die Verlängerung der Linie bC, welche wir noch zu ziehen haben, in d schneidet, so wird durch ad aus Symmetriegründen auch die Linie CP halbiert. bd ist gleich dem Produkt aus ab, der doppelten Höhe des Tetraëders, und dem Tangens des Winkels bad. Subtrahieren wir von dem erhaltenen Werte für bd den Wert für bC = $\frac{s}{2} \sqrt{3}$, so erhalten wir die Länge der Hypotenuse Cd in dem rechtwinkligen Dreieck Ced, dessen Winkel d das Complement des Winkels bad bildet, und können Ce = $\frac{1}{2}$ CP als das Produkt aus Cd und dem Sinus des Winkels d berechnen.

¹⁾ Stellen wir uns nämlich vor, daß in der Figur 4 diejenigen Tetraëder, welche eine Kante gemeinsam haben, sich wie Durchkreuzungszwillinge ganz durchdringen, und verbinden den Schwerpunkt des mittleren Doppeltetraëders mit denen der beiden anderen und außerdem die Schwerpunkte dieser beiden letz-

relative Entfernung einfach und doppelt verbundener Atome kann bei dieser Annahme vollständig unberücksichtigt bleiben, weil die doppelten Bindungen im Benzolskelett symmetrisch zu einander liegen und deshalb den Schluß des Ringes nicht stören, mag der Abstand der doppelt verbundenen Kohlenstoffatome größer oder kleiner als derjenige der einfach verbundenen sein. Denn der Schluß des Ringes A in

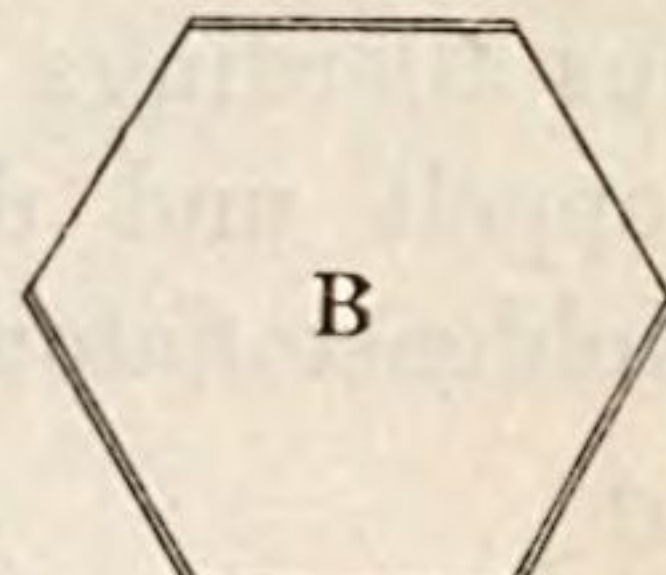
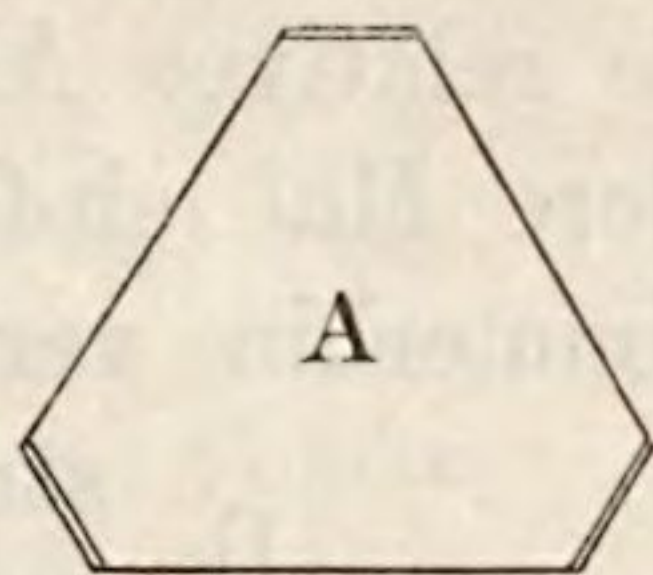


Fig. 6.

Figur 6 erfolgt genau bei derselben Spannung oder bei derselben Gröfse der Winkel, wie derjenige des Ringes B.

Die Hypothese, der fragliche Bindungswinkel betrage 60° , hat auch einen Plausibilitätsgrund für sich. Wenn zwei Kohlenstoff- und etwa zwei Wasserstoffatome, welche mit einem dritten Kohlenstoffatome verbunden sind, sich so gruppieren, daß sie in den Ecken oder in irgend welchen anderen Punkten der Höhen eines regulären Tetraëders, in dessen Schwerpunkte wir uns das dritte Kohlenstoffatom vorstellen, gelegen sind, so haben die ersteren zwei Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome gleichen elektrochemischen Wert, sie stoßen einander gleichmäfsig ab. Nehmen wir nun das eine der beiden ersten Kohlenstoffatome aus dem System heraus und lassen das andere dafür doppelt mit dem dritten verbunden sein, so wird dessen elektrochemischer Wert durch die doppelte Bindung doch nicht vermehrt und auch kaum dadurch, daß mit ihm selbst nun ein Atom weniger verbunden sein kann. Es wird sich also wiederum mit den beiden Wasserstoffatomen gleichmäfsig um das innere Kohlenstoffatom gruppieren derartig, daß alle vier in einer Ebene liegen und die Verbindungslinien des Schwerpunktes des inneren Kohlenstoffatomes mit denen der drei anderen Atome drei gleiche Winkel von 120° bilden. Dies heifst aber weiter nichts als: der Bindungswinkel des Kohlenstoffdoppelatomes mit zweifacher Bindung wird 60° betragen. Bedeuten nämlich in der Figur 7 die Punkte A und B zwei doppelt mit einander verbundene Kohlenstoffatome, welche mit je zwei weiteren Atomen, C und D, E und F, derartig verbunden sind, daß die Winkel α und β gleich 120° sind, so ist der Winkel γ , welchen wir durch Verlängerung von DA und FB erhalten und welcher den Bindungswinkel des Doppelatomes darstellt, gleich 60° .

Nachdem wir die Gröfse des Bindungswinkels bei dem Kohlenstoffdoppelatom mit zweifacher Bindung bestimmt haben, kehren wir zu der Betrachtung der fünfgliedrigen Ringe zurück. Zur Prüfung ihrer gröfseren oder geringeren Existenzfähigkeit fehlen uns allerdings noch die relativen Abstände von zwei das eine Mal doppelt und das andere Mal einfach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen. Immerhin vermögen wir Polygone zu konstruieren, deren Winkel den entsprechenden Bindungswinkeln annähernd gleich sind, und wenn wir die Konstruktion so anstellen, daß die den Verbindungslinien zweier einfach verbundenen Kohlenstoffatome entsprechenden Seiten der Polygone einander gleich sind und ebenso diejenigen, welche doppelte Bindungen repräsentieren, so geben uns die Polygonseiten die relativen Entfernungen, welche die Atome von einander haben müssen, damit der Schluß des Ringes erfolgen kann.

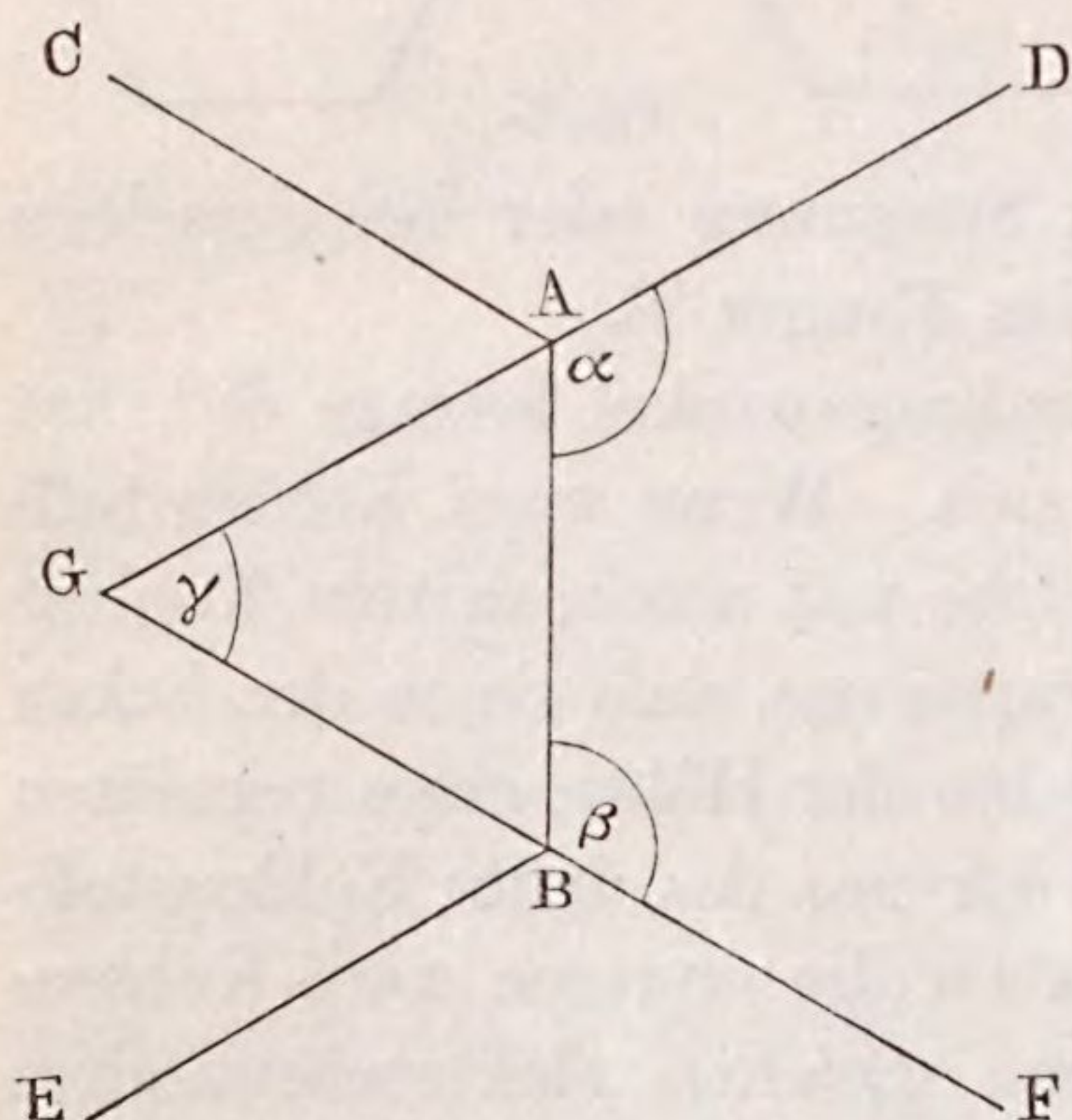


Fig. 7.

Da nun in Wirklichkeit schon viele ungesättigte und zwar beständige, fünfgliedrige Kohlenstoffringe existieren, so wird die Berechnung jener die höchst interessante Frage beantwortet, wie weit doppelt verbundene Kohlenstoffatome im Verhältnis zu einfach verbundenen von einander entfernt sind. Aus diesem Grunde wollen wir im Nachfolgenden die Berechnungen ausführen.

Was den Ring des Pentens anbetrifft, so soll derselbe dreimal den Bindungswinkel des einfachen Kohlenstoffatoms und einmal den des Doppelatoms mit zweifacher Bindung besitzen:

$$\begin{array}{rcl} 3 \times 109^{\circ} 28' 16'' & = & 328^{\circ} 24' 48'' \\ 1 \times 60^{\circ} & = & 60^{\circ} \\ \hline & & 388^{\circ} 24' 48'' \end{array}$$

Die Summe würde 388° 24' 48'' betragen, während die Winkel im Viereck nur 360° ausmachen. Die Differenz von 28° 24' 48'' verteilen wir auf die fünf Kohlenstoffatome in der Art, daß wir von den Bindungswinkeln der Einzelatome den fünften Teil und von dem des Doppelatoms zwei Fünftel jener Differenz abziehen. Der Fehler, dessen wir uns hierbei vielleicht schuldig machen, indem wir annehmen,

dafs der Widerstand, welcher der Veränderung des Bindungswinkels entgegensteht, bei dem einfach und bei dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom derselbe sei, ist jedenfalls gering, da die Bindungswinkel der Einzelatome, $109\frac{1}{2}^{\circ}$ und 120° , verhältnismäfsig wenig von einander verschieden sind. Wir nehmen also den Bindungswinkel des einfachen Kohlenstoffatoms, welchen wir stets mit α bezeichnen wollen, zu $103^{\circ} 47' 18''$ und den des Doppelatoms mit zweifacher Bindung, welchen wir β nennen wollen, zu $48^{\circ} 38' 6''$ an. Wir tragen auf den Schenkeln des Winkels $ABC = \alpha$ (siehe Fig. 8) zwei gleiche Stücke, BA und BC, ab und legen in A und C die Winkel BAD und BCD $= \alpha$ an, deren Schenkel sich in D unter dem Winkel β schneiden. Tragen wir auf AD und CD von A bzw. C aus nochmals AB ab bis E bzw. F, und verbinden E mit F, so repräsentieren die Seiten EA, AB, BC und CF des Fünfecks EABCF die Entfernung zweier einfach verbundenen und die Seite EF diejenige zweier doppelt verbundenen Kohlenstoffatome. Wir werden, auch bei den folgenden Berechnungen jene Entfernung mit a und diese, die gesuchte Gröfse, mit b bezeichnen. Verbinden wir B mit D, so halbiert BD die Winkel B und D und die Seite EF und steht ferner senkrecht auf der letzteren. Es ist daher:

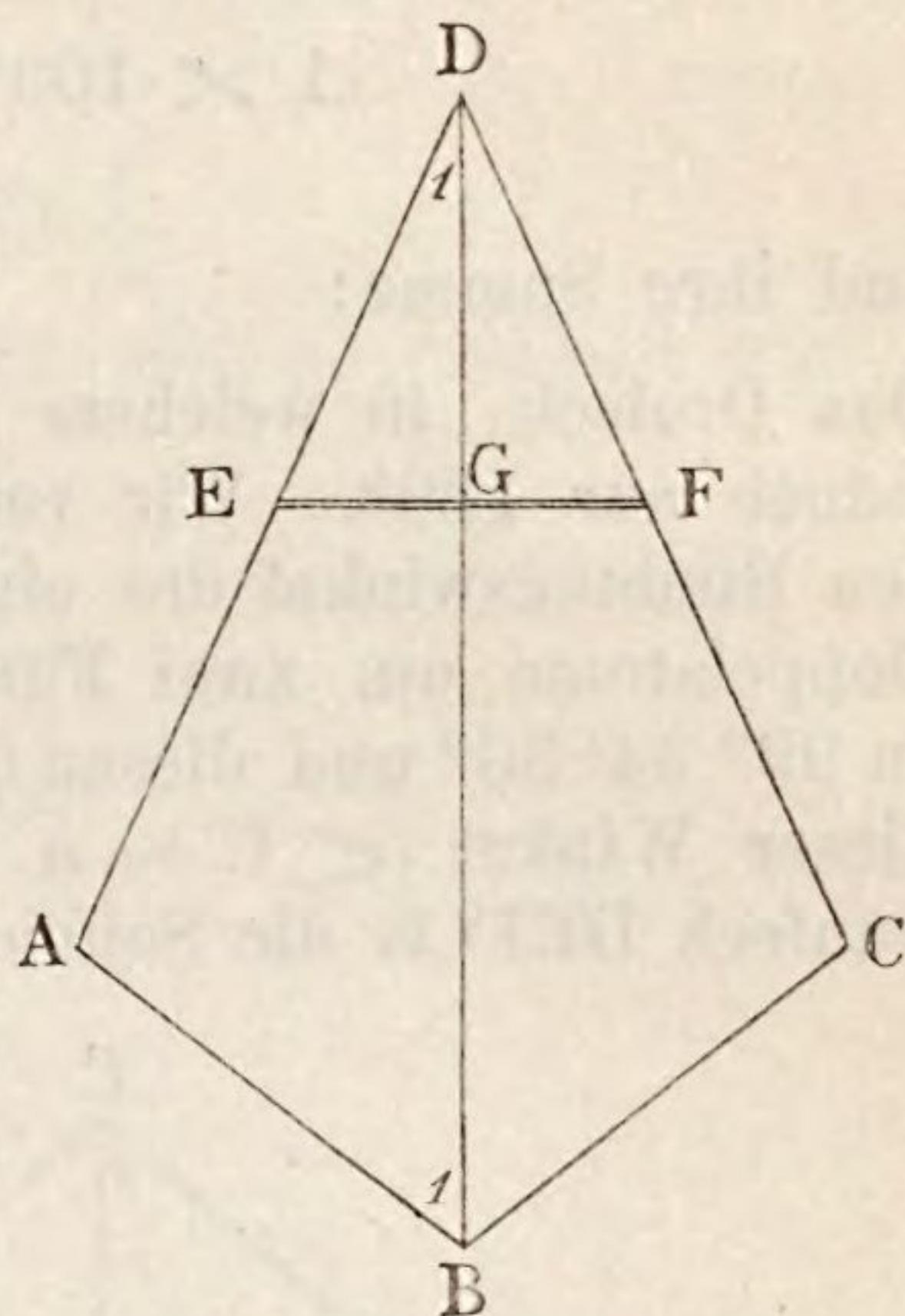


Fig. 8.

$$\begin{aligned} \frac{b}{2} &= EG = ED \cdot \sin D_1 \\ &= (AD - AE) \cdot \sin \frac{D}{2} \\ b &= 2 (AD - a) \sin \frac{\beta}{2}. \end{aligned}$$

Nach dem Sinussatze ist:

$$AD = AB \cdot \frac{\sin B_1}{\sin D_1} = a \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\beta}{2}}.$$

Setzen wir diesen Wert für A D in die vorige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} b &= 2 \left(a \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\beta}{2}} - a \right) \sin \frac{\beta}{2} \\ &= 2a \left(\sin \frac{\alpha}{2} - \sin \frac{\beta}{2} \right). \end{aligned}$$

Wir berechnen jetzt diese Formel unter Einsetzung der Werte:

$$b = 2a (\sin 51^{\circ} 53' 39'' - \sin 24^{\circ} 19' 3'')$$

$$b = 0,7501588 a.$$

Der Ring des Pentols soll einmal den Bindungswinkel des einfachen Kohlenstoffatoms und zweimal den des Doppelatoms mit zweifacher Bindung erhalten. Im spannungslosen Zustande würden diese betragen:

$$1 \times 109^{\circ} 28' 16'' = 109^{\circ} 28' 16''$$

$$2 \times 60^{\circ} = 120^{\circ}$$

und ihre Summe:

$$229^{\circ} 28' 16''.$$

Das Dreieck, in welchem jene drei Winkel vorkommen sollen, besitzt jedoch nur 180° . Wir vermindern deshalb, wie bei dem Pentenringe, den Bindungswinkel des einfachen Atomes um ein Fünftel und den der Doppelatome um zwei Fünftel der Differenz und erhalten so jenen (α) zu $99^{\circ} 34' 36''$ und diesen (β) zu $40^{\circ} 12' 42''$. Die Figur 9 ist vermittelt dieser Winkel ($\angle C = \alpha$ und $\angle A = B = \beta$) so construiert, daß im Fünfeck DEFCG die Seiten CG, CF und DE und ebenso die Seiten DG und EF einander gleich sind. Jene repräsentieren die einfachen Bindungen (a), diese die doppelten (b). DG und EF sind natürlich gegen die benachbarten Seiten gleichmäßig geneigt, so daß die entgegengesetzten Winkel bei G und D, F und E¹⁾ und die Linien AG und AD, BF und BE einander gleich sind. Die Linien CH und AJ stehen senkrecht auf den Seiten DE und DG und halbieren dieselben sowie die Winkel, aus denen sie gefällt sind. Es ist nun im rechtwinkligen Dreieck AHC:

$$AH = AC \cdot \sin C_1 = AC \cdot \sin \frac{\alpha}{2}.$$

Da ferner $AH = AD + DH = AD + \frac{a}{2}$

und $AC = AG + GC = AD + a$ ist,

so ist: $AD + \frac{a}{2} = (AD + a) \sin \frac{\alpha}{2}$

¹⁾ Die Konstruktion der Figur erfolgt am bequemsten mittelst dieser Winkel, der Bindungswinkel des Einzelatoms mit doppelter Bindung, indem man dieselben auf den Schenkeln des Winkels $GCF = \alpha$ in gleicher Entfernung von C anlegt, ferner zu der Halbierungslinie von $\angle C$ in dem Abstände von $\frac{1}{2} CG$ zwei Parallele legt und die Schnittpunkte D und E verbindet.

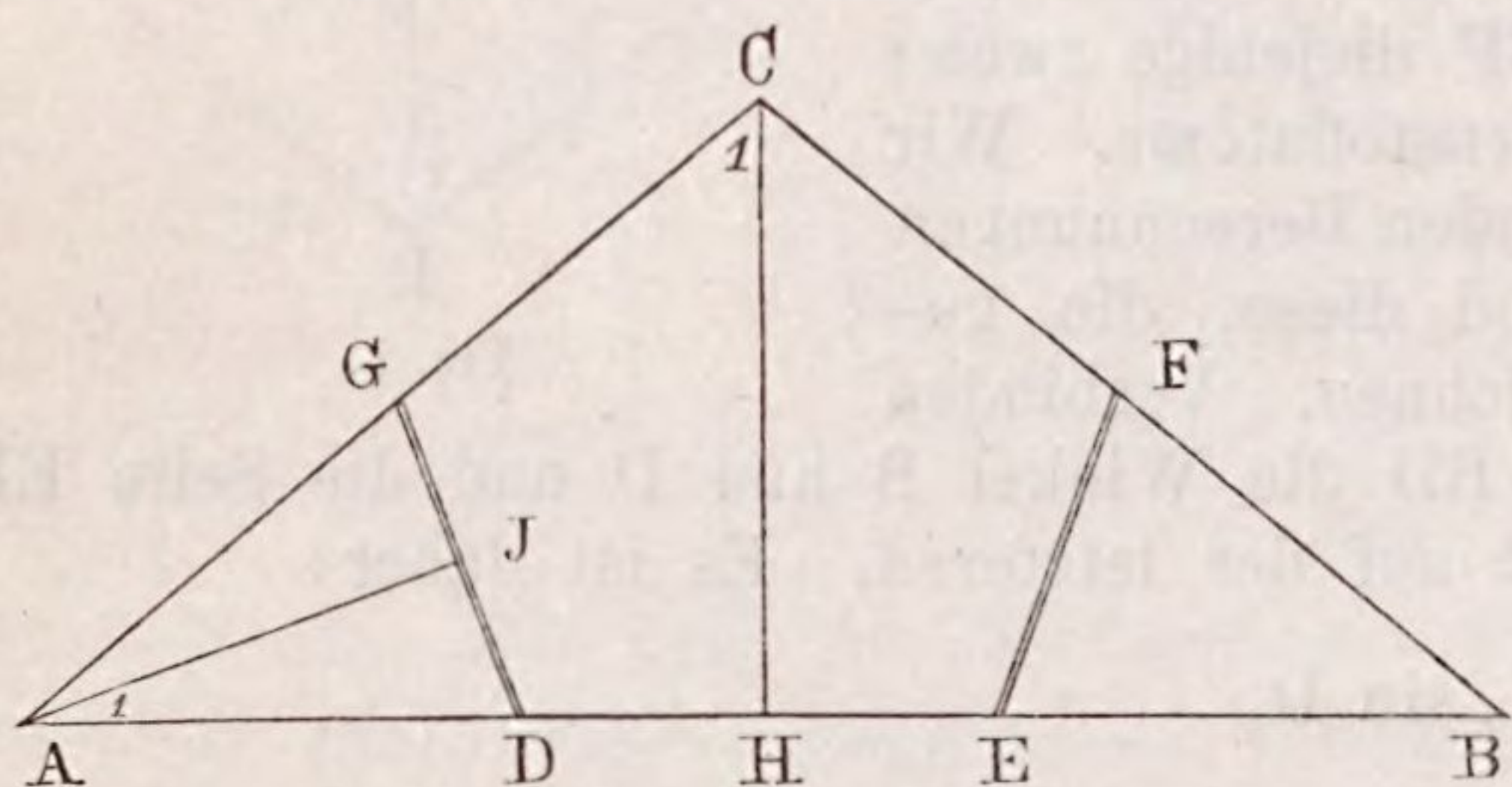


Fig. 9.

$$= AD \cdot \sin \frac{\alpha}{2} + a \cdot \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$\text{woraus folgt: } AD = a \frac{\sin \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}}{1 - \sin \frac{\alpha}{2}}.$$

Im rechtwinkligen Dreieck AJD ist:

$$DJ = AD \cdot \sin A_1 = AD \cdot \sin \frac{\beta}{2}.$$

Setzen wir für AD den berechneten Wert ein, so erhalten wir:

$$DJ = a \frac{\sin \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}}{1 - \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \sin \frac{\beta}{2}.$$

$$b = 2 \cdot DJ$$

$$b = 2a \frac{\sin \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}}{1 - \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \sin \frac{\beta}{2}.$$

Zur Ausrechnung lassen wir die rechte Seite der Gleichung am besten in dieser Form:

$$b = 2a \frac{\sin 49^\circ 47' 18'' - 0,5}{1 - \sin 49^\circ 47' 18''} \cdot \sin 20^\circ 6' 21''.$$

$$b = 0,7670120 \, a.$$

Wir sehen, die Resultate aus den beiden Rechnungen stimmen gut überein. Die Entfernung zweier doppelt verbundenen Kohlenstoffatome im Penten sowohl wie im Pentol beträgt etwa drei Viertel der Entfernung, welche einfach verbundenen Kohlenstoffatomen eigen ist. Dafs hierbei der Wert, welcher sich aus der Berechnung des Pentolringes ergibt, obgleich erst wenige Derivate des Pentols existieren, trotzdem nicht minder Wahrscheinlichkeit für sich hat, darf man aus der leichten Bildung des Skelettes schliessen, welche Nietzki und Rosemann¹⁾ bei der Reduktion von Oximen der Leukonsäure beobachteten. Statt nämlich Amido-derivate des Pentamethylens zu bekommen, erhielten sie solche des Pentols. Vielleicht enthalten auch die sich so leicht bildenden Inden- und Fluorenderivate zwei doppelte Bindungen in dem fünfgliedrigen Ringe.

¹⁾ Nietzki und Rosemann, B. 22, 916.

Um den Wert für den Abstand zweier doppelt verbundenen Atome zu prüfen, könnten wir denselben auch aus den Ringen des Di- und Tetrahydrobenzols berechnen. Doch ist hierbei nicht zu übersehen, daß bei diesen Skeletten im Gegensatze zu den besprochenen fünfgliedrigen Ringen die Summe der vorhandenen Bindungswinkel im spannungslosen Zustande kleiner ist, als die Summe der Winkel des entsprechenden, in einer Ebene konstruierten Polygones. Die Atome werden deshalb der Spannung, welche mit der Vergrößerung der Bindungswinkel verbunden ist, zum Teil dadurch entgehen, daß diejenigen, welche einfach verbunden sind, sich um ihre gemeinschaftliche Axe gegeneinander verdrehen. Es werden daher die Schwerpunkte der Atome auch nicht in einer Ebene liegen, wodurch die Berechnung des ebenen Polygones illusorisch wird. Im Tetrahydrobenzol sind die doppelt verbundenen und die denselben benachbarten Atome nach J. Wislicenus' Theorie in einer Ebene fixiert, doch können die beiden letzteren sich ein wenig um ihre Axe drehen, so daß die mit ihnen verbundenen letzten zwei Atome außerhalb jener Ebene zu liegen kommen. Im Dihydrobenzol ist, weil zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, die Möglichkeit, daß zwei Atome aus der Ebene der anderen vier heraustreten, schon geringer. Der mit Hilfe des Dihydrobenzolringes berechnete Wert für den relativen Abstand der Kohlenstoffatome hat deshalb mehr Anspruch auf Richtigkeit als der bei der Berechnung des Tetrahydrobenzols erhaltene. In Wirklichkeit nähert sich jener den aus den fünfgliedrigen Ringen berechneten Werten auf 5,7 bzw. 7,8 Prozent, aber auch dieser bleibt nur um 2,7 Prozent hinter jenem zurück. Der Vollständigkeit halber wollen wir die beiden Berechnungen noch folgen lassen.

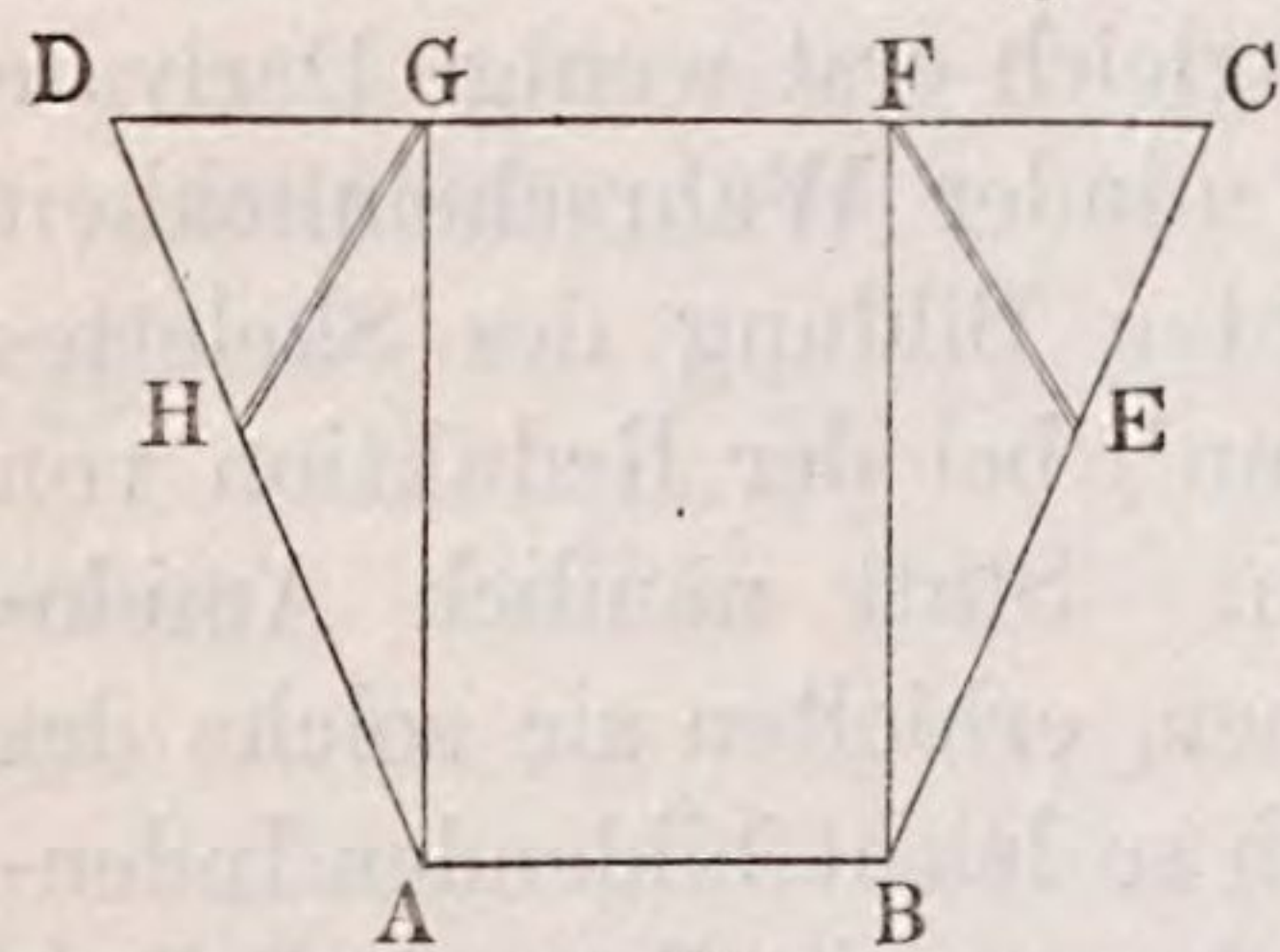


Fig. 10.

Im Dihydrobenzol sind zwei Bindungswinkel von einfachen Kohlenstoffatomen und zwei von Doppelatomen mit doppelter Bindung vorhanden. Ihre Summe würde im spannungslosen Zustande betragen:

$$\begin{array}{r} 2 \times 109^{\circ} 28' 16'' = 218^{\circ} 56' 32'' \\ 2 \times 60^{\circ} = 120^{\circ} \\ \hline 338^{\circ} 56' 32'' \end{array}$$

Um ein Polygon aus vier Winkeln, also ein Viereck, zu konstruieren, muß ihre Summe 360° ausmachen. Wir vergrößern deshalb die Bin-

bindungswinkel der Einzelatome um $3^{\circ} 30' 35''$ und diejenigen der Doppelatome um $7^{\circ} 1' 9''$ und erhalten so jene (α) zu $112^{\circ} 58' 51''$ und diese (β) zu $67^{\circ} 1' 9''$. Die Figur 10 entspricht unseren Voraussetzungen: es sind darin:

$$\angle A = B = \alpha$$

$$\angle C = D = \beta$$

$$\angle BEF = EFG = FGH = GHA = R + \frac{\beta}{2}$$

$$HA = AB = BE = FG = a$$

$$EF = GH = b.$$

Wie leicht einzusehen, steht AG senkrecht auf AB und GF, es ist deshalb:

$$\angle HAG = \alpha - R$$

und
$$\angle HGA = R - \angle DGH = R - \left(R - \frac{\beta}{2}\right) = \frac{\beta}{2}.$$

Im Dreieck HGA ist nach dem Sinussatze:

$$HG = AH \cdot \frac{\sin HAG}{\sin HGA}$$

oder
$$b = a \frac{\sin (\alpha - R)}{\sin \frac{\beta}{2}}.$$

Setzen wir für die Winkel die Zahlenwerte ein, so erhalten wir:

$$b = a \frac{\sin 22^{\circ} 58' 51''}{\sin 33^{\circ} 30' 34,5''}$$

$$b = 0,707190 \text{ a.}$$

Im Tetrahydrobenzol ist der Bindungswinkel des einfachen Atomes viermal, der des Doppelatomes mit zweifacher Bindung einmal vorhanden:

$$\begin{array}{r} 4 \times 109^{\circ} 28' 16'' = 437^{\circ} 53' 4'' \\ 1 \times 60^{\circ} = 60^{\circ} \\ \hline 497^{\circ} 53' 4''. \end{array}$$

Die Summe der Winkel im Fünfeck beträgt 540° ; wir verteilen daher die Differenz wie früher auf die Bindungswinkel und erhalten die der einfachen Atome zu $116^{\circ} 29' 25''$ und den des Doppelatomes zu $74^{\circ} 2' 20''$. Die Figur 11 ist so konstruiert, daß:

$$\angle A = B = C = E = \alpha, \text{ weshalb } \angle D = \beta$$

$$AB = BC = CG = FE = EA = a.$$

Ferner halbiert DL den Winkel D und die Linien FG, EC und AB und steht auf den letzteren senkrecht. BK ist LD parallel gelegt, es ist daher:

$$JK = LB = \frac{a}{2},$$

$$KC = BC \cdot \sin CBK = a \sin (\alpha - R).$$

Durch Addition der linken und der rechten Seiten der beiden Gleichungen erhalten wir:

$$JC = JK + KC = \frac{a}{2} + a \sin (\alpha - R).$$

Aus dem rechtwinkligen Dreieck DJC berechnen wir DC:

$$DC = \frac{JC}{\sin D_1} = \frac{\frac{a}{2} + a \sin (\alpha - R)}{\sin \frac{\beta}{a}}.$$

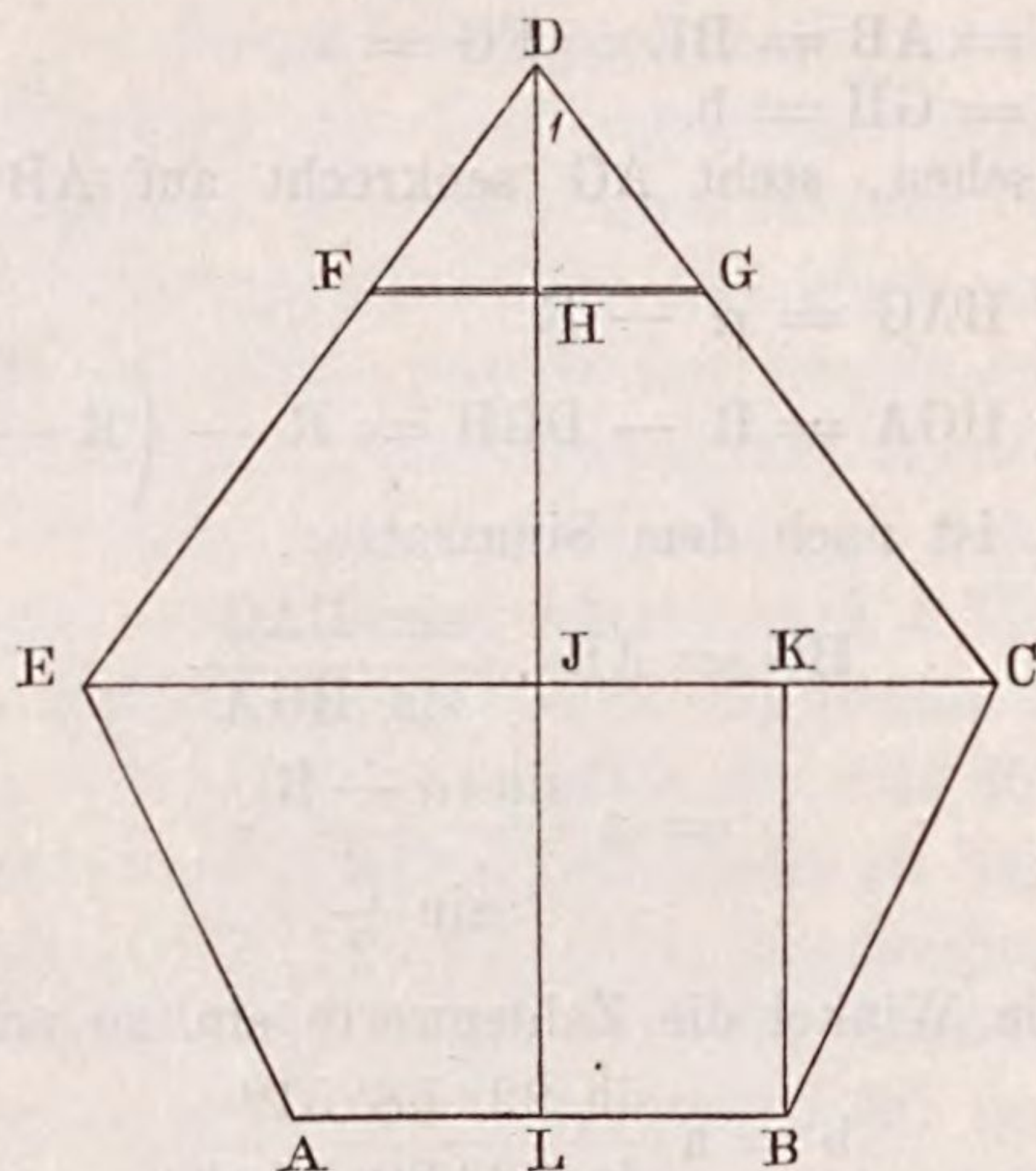


Fig. 11.

Subtrahieren wir auf beiden Seiten $CG = a$, so bekommen wir:

$$DC - GC = \frac{\frac{a}{2} + a \sin (\alpha - R)}{\sin \frac{\beta}{2}} - a$$

oder
$$DG = a \left[\frac{\frac{1}{2} + \sin (\alpha - R)}{\sin \frac{\beta}{2}} - 1 \right].$$

Nun finden wir in dem rechtwinkligen Dreieck DHG die Seite HG:

$$HG = DG \sin D_1$$

oder
$$\frac{b}{2} = a \left[\frac{\frac{1}{2} + \sin (\alpha - R)}{\sin \frac{\beta}{2}} - 1 \right] \sin \frac{\beta}{2}$$

$$b = 2a \left(\frac{1}{2} + \sin (\alpha - R) - \sin \frac{\beta}{2} \right).$$

Wir setzen jetzt die Zahlenwerte ein:

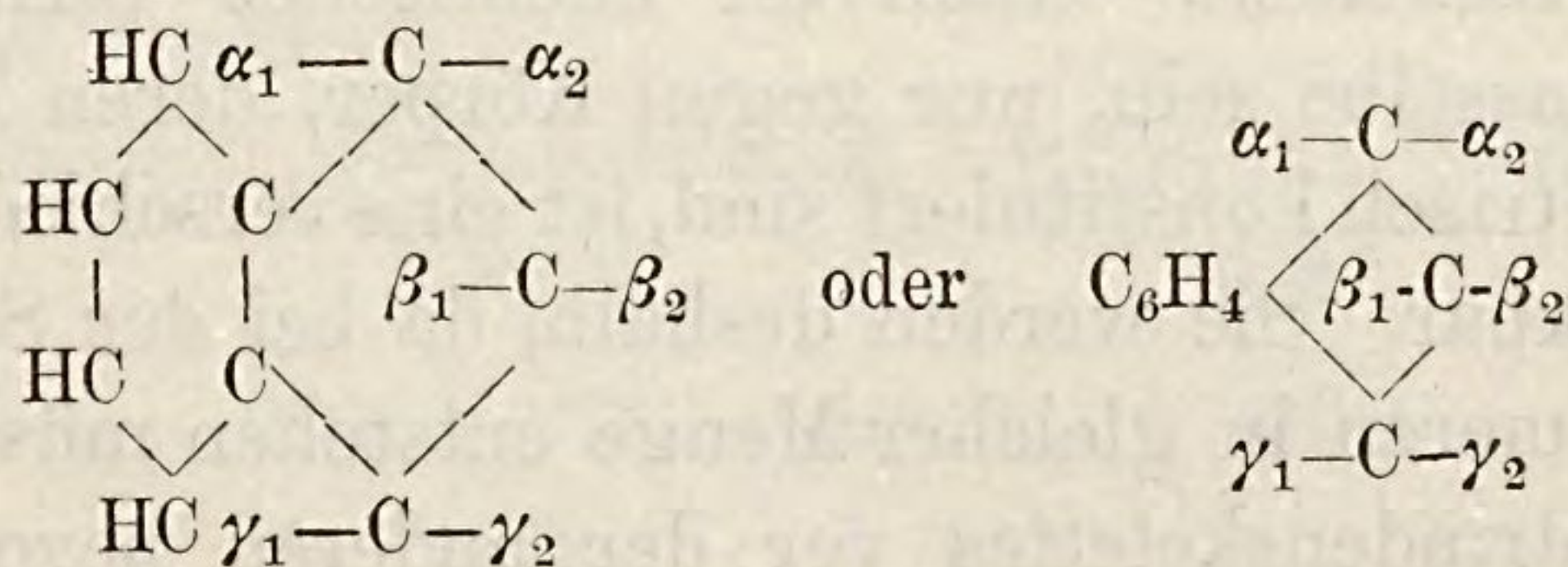
$$b = 2 a (0,5 + \sin 26^{\circ} 29' 25'' - \sin 37^{\circ} 1' 10'')$$

$$b = 0,6879200 a.$$

Die Berechnung des zweifach und vierfach hydrierten Benzolringes bestätigt also in überraschender Weise den aus den ungesättigten fünfgliedrigen Kohlenstoffringen berechneten Wert: wir dürfen annehmen, daß die Abstände zweier Kohlenstoffatome bei doppelter und bei einfacher Bindung sich verhalten wie drei zu vier.

Es erübrigt uns, durch geometrische Betrachtung der Configuration fünfgliedriger Ringe die Möglichkeit von geometrisch-isomeren Derivaten nachzuweisen. Da es zu weit führen würde, die sämtlichen Gruppen, welche wir auf Seite 8 und 9 aufgeführt haben, durchzugehen, so wollen wir uns hier nur mit dem Skelette des Hydrindens etwas näher befassen. Die Isomeriefälle der übrigen Gruppen sind ganz analog und bedürfen deshalb keiner besonderen Erörterung.

Das Hydrinden besitzt in den drei Methylengruppen sechs durch Wasserstoff gesättigte Bindestellen. Von diesen liegen, wie sich bei der Konstruktion des Skelettes aus Tetraëdern sofort ergibt, drei auf der einen und drei auf der anderen Seite der Ebene des Skelettes. Das Hydrindenmolekul ist, wenn ich mich eines zoologischen Ausdrucks bedienen darf, bilateral, wir können deshalb von einer linken und rechten Seite desselben sprechen. Die Bindestellen der einen Seite wollen wir mit dem Index $_1$, die der anderen mit dem Index $_2$ bezeichnen. Um den graphischen Formeln körperliche Bedeutung beilegen zu können, wollen wir hier unterscheiden, ob die mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Atome links oder rechts von jenen stehen. Wir bezeichnen demgemäß die Stellungen wie es in der folgenden Formel ausgedrückt ist:



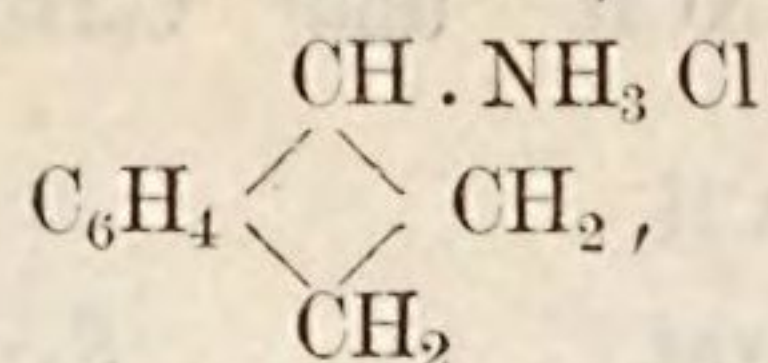
Es sind nun durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms im Hydrinden zwei verschiedene α -Derivate möglich, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist, jedoch nur ein β -Derivat, da

durch einfache Drehung der unteren Hälfte des Molekules nach oben die Stellung β_1 in β_2 übergeht. Die in der α -Stellung befindlichen Kohlenstoffatome sind alsdann auch im Sinne van 't Hoff's asymmetrisch, indem sie außer mit Wasserstoff und dem Substituenten einerseits direkt mit dem Benzolringe, andererseits mit einer Methylengruppe verbunden sind. Um in ähnlicher Weise, wie die geometrisch-isomeren α -Derivate, zwei isomere β -Derivate zu schaffen, bedürfen wir zur Fixierung des Hydrindenskelettes eines weiteren Substituenten in den Benzolring; es sind alsdann auch zwei β -Derivate denkbar. Die γ -Derivate bieten nichts Neues, da die Stellung γ_1 gleich α_2 und γ_2 gleich α_1 ist.

Die Isomeriefälle bleiben dieselben wie bei den Monoderivaten, wenn die beiden Wasserstoffatome einer Methylengruppe durch verschiedene Substituenten ersetzt werden. Es giebt also ein β - und zwei α -Derivate, welche letztere mit den γ -Derivaten identisch sind. Wenn beide Substituenten gleich sind, so entstehen gar keine geometrisch-isomeren Körper. Überhaupt giebt eine Methylengruppe mit zwei gleichen Substituenten auch bei weiterer Substituierung keine Veranlassung zu der Bildung von geometrisch-isomeren Körpern, höchstens dadurch, daß sie ebenso, wie ein Substituent in dem Benzolringe, die Lage des Hydrindenmolekules fixiert und so die Existenz zweier geometrisch-isomeren β -Derivate ermöglicht.

Die bis jetzt besprochenen geometrisch Isomeren werden sich nur in Eigenschaften, bei denen von einem Links und einem Rechts gesprochen werden kann, also eventuell durch Enantiomorphie ihrer Krystalle und durch entgegengesetzte Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes, nicht aber durch den Schmelzpunkt und Siedepunkt, durch ihre Löslichkeit, ihr spezifisches Gewicht etc. von einander unterscheiden. Auch ihr chemisches Verhalten wird im allgemeinen dasselbe sein, nur gegen Körper, deren Moleküle ebenfalls unsymmetrisch konstituiert sind, ist eine verschiedene Reaktionsfähigkeit denkbar. Sie werden deshalb, da bei der Synthese immer die beiden Isomeren in gleicher Menge entstehen müssen, weil keine Seite des Hydrindenskelettes vor der anderen bevorzugt ist, um Substituenten aufzunehmen, nur durch mechanisches Auslesen der Krystalle, durch Verbindung mit schon vorhandenen optisch aktiven Körpern oder durch Vernichtung des einen Isomeren durch Orga-

nismen isoliert werden können. Ich habe versucht, ein von mir dargestelltes α -Hydrindenmonoderivat, das salzsaure Amin



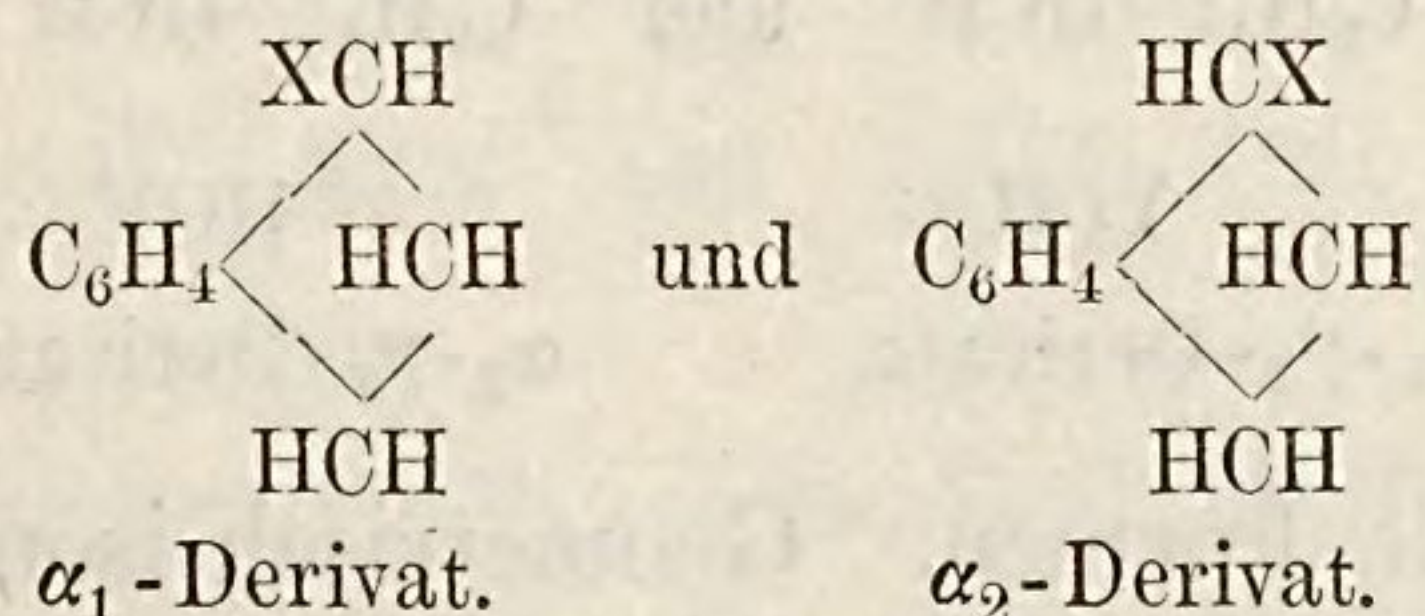
in größeren Krystallen zu erhalten, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

Ersetzen wir zwei Wasserstoffatome in verschiedenen Methylengruppen durch Substituenten, so haben wir zunächst zu unterscheiden, ob beide Substituenten auf derselben oder auf verschiedenen Seiten des Hydrindenskelettes gelegen sind, und haben demgemäß, da ihre Stellung derjenigen der Carboxylgruppen in der Malein- und Fumarsäure entspricht, die Einteilung in maleinoide und fumaroide Formen vorzunehmen. Im allgemeinen sind von beiden Formen wiederum zwei geometrisch-isomere möglich, je nachdem die Substitution auf der linken oder rechten Seite des Skelettes erfolgt ist. Durch den Eintritt eines weiteren Substituenten in eine Methylengruppe, deren Wasserstoff schon zum Teil ersetzt ist, werden keine weiteren Fälle von geometrischer Isomerie hervorgerufen, ihre Anzahl wird im Gegenteil, wenn die beiden an demselben Kohlenstoffatome befindlichen Substituenten die gleichen sind oder wenn statt der beiden einwertigen ein zweiwertiges Atom oder Radikal die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe ersetzt, bedeutend reduciert. Diese Methylengruppe kann dann nur, wie schon bemerkt, einen fixierenden Einfluss auf die Lage des Hydrindenskelettes ausüben und so bewirken, daß die Stellung β_1 nicht mit β_2 identisch ist.

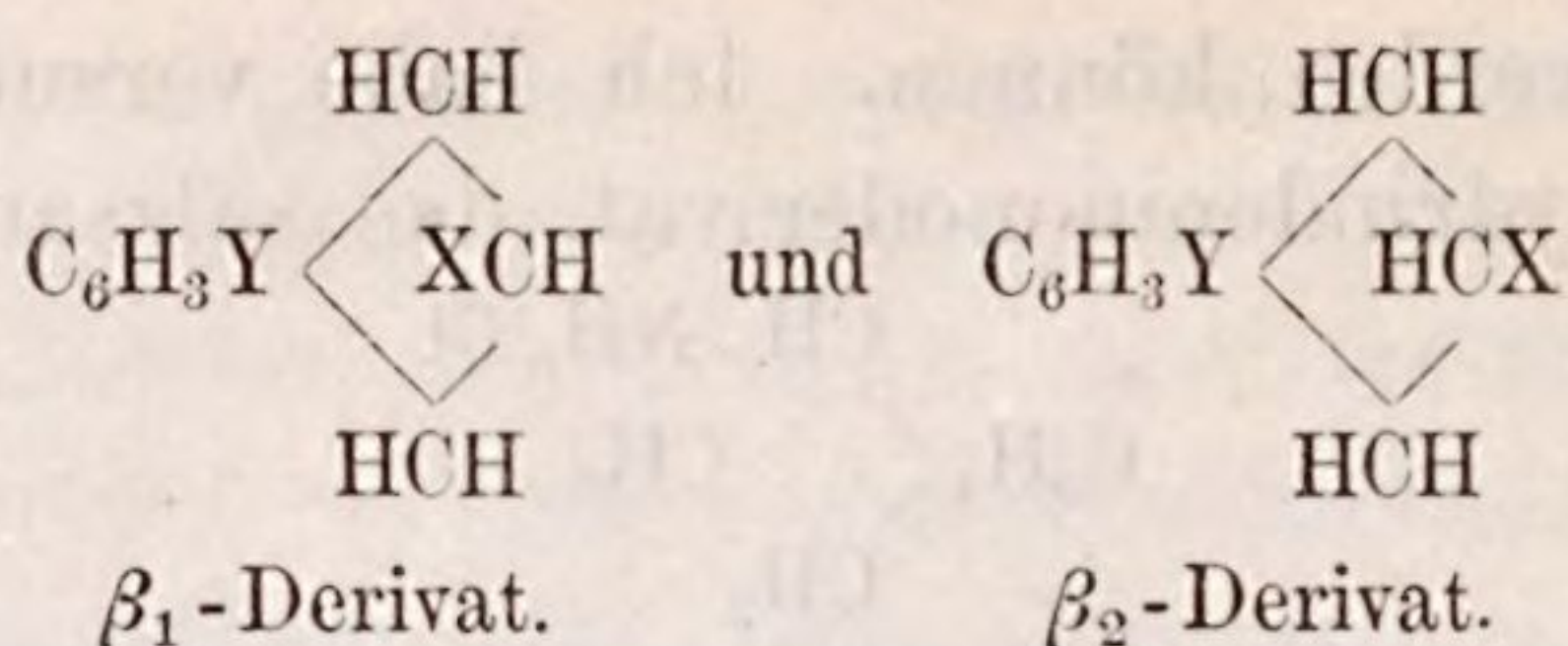
Wenn in allen drei Methylengruppen Wasserstoffatome substituiert sind, so sind sechs geometrisch-isomere Formen möglich.

Die folgenden Fälle von geometrisch-isomeren Hydrinden-derivaten sind denkbar:

I. Ein einwertiger Substituent tritt in die Trimethylengruppe:



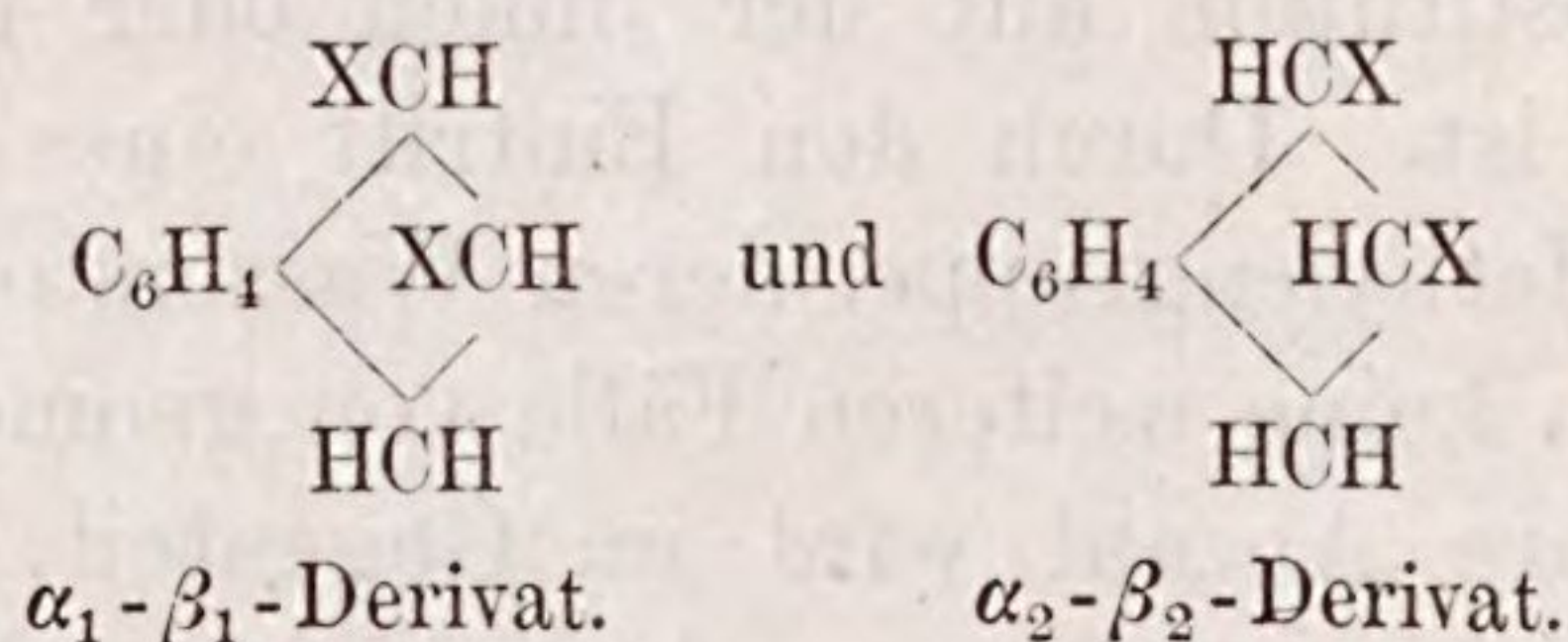
Bei Fixierung des Skelettes durch einen Substituenten, welcher in den Benzolring tritt, auch noch:



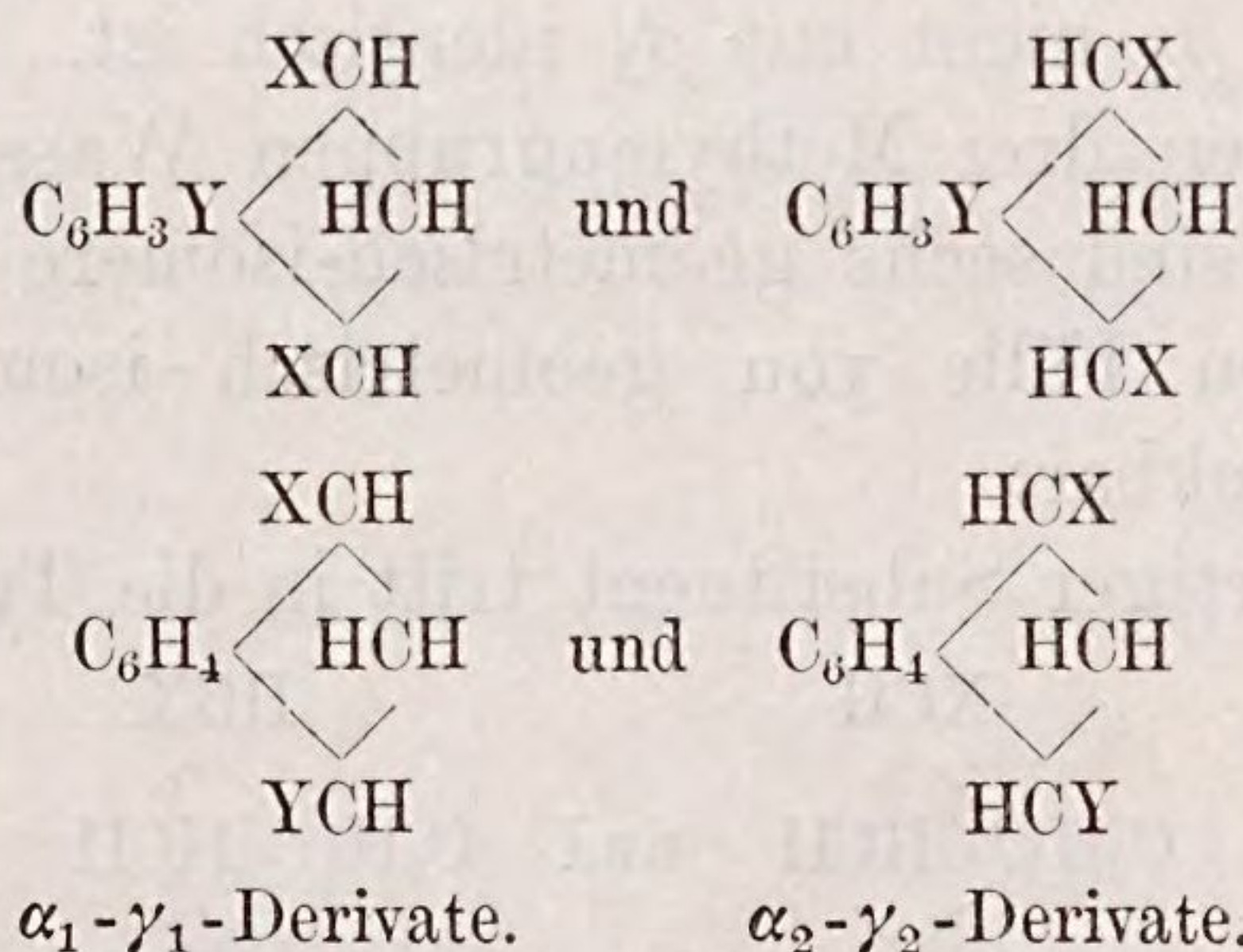
Hierher sind auch zu rechnen die Diderivate, deren Substituenten sich an demselben Kohlenstoffatome befinden, jedoch von einander verschieden sind, und die Tri- und Pentaderivate, bei welchen die mit demselben Kohlenstoffatome verbundenen Substituenten dieselben sind oder durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal repräsentiert werden.

II. Zwei Wasserstoffatome in zwei verschiedenen Methylen-
gruppen werden substituiert.

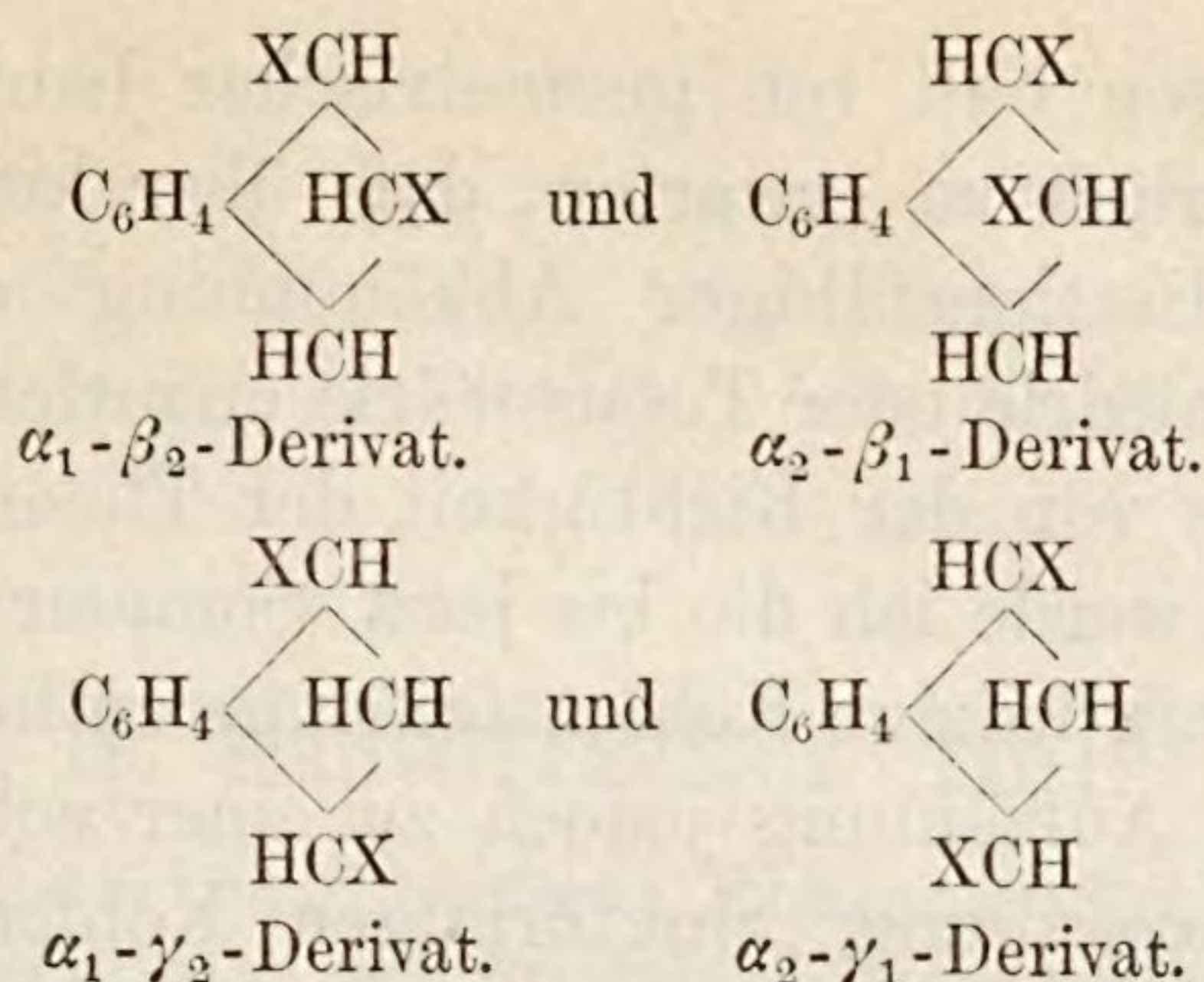
a) Maleinoide Formen:



Bei Fixierung des Skelettes, welche durch das Vorhandensein eines Substituenten im Benzolringe oder durch den Umstand, daß die beiden eintretenden Substituenten von einander verschieden sind, hervorgerufen sein kann, sind noch folgende Fälle möglich:

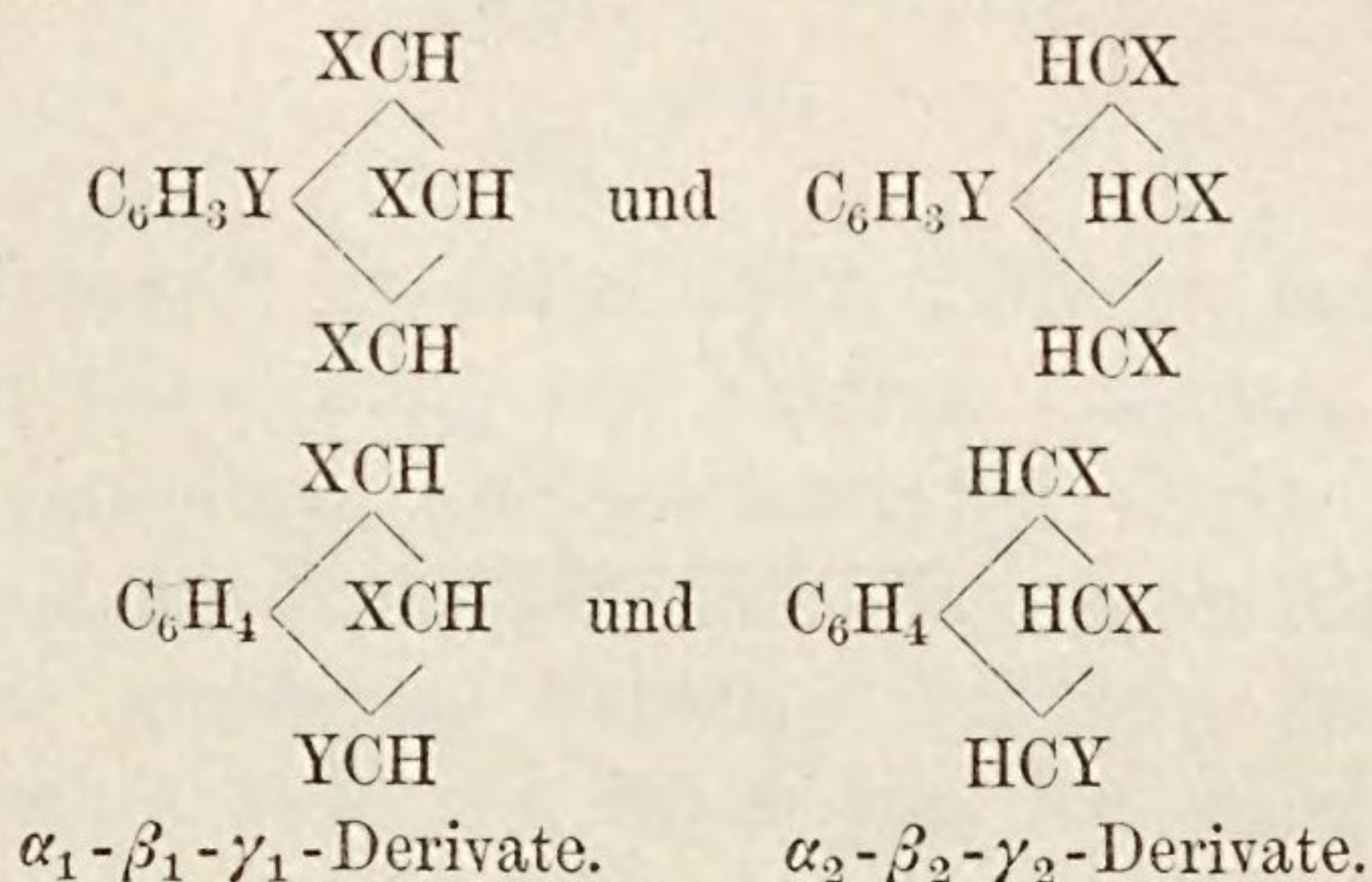


b) Fumaroide Formen. Geometrisch-isomer mit den maleinoiden Formen, jedoch durch ihr chemisches Verhalten von jenen verschieden.

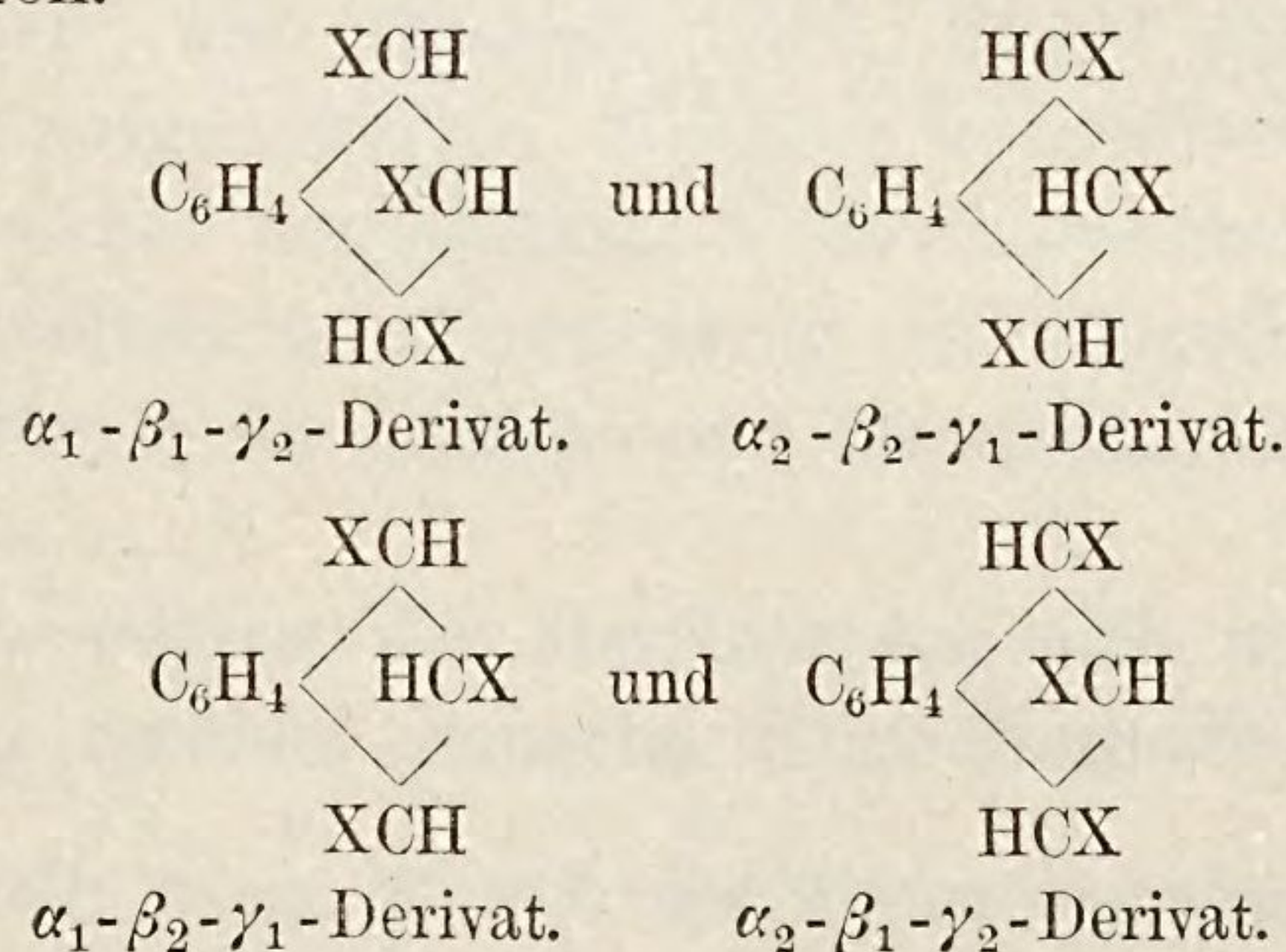


III. In jeder Methylengruppe wird ein Wasserstoffatom substituiert.

a) Rein maleinoide Formen. Dieselben bedürfen zu ihrer Bildung der Fixierung des Skelettes:



b) Combination der maleinoiden mit den fumaroiden Formen. Geometrisch-isomer mit den rein maleinoiden Triderivaten, jedoch durch ihr chemisches Verhalten von diesen verschieden.



Bis jetzt weist die Litteratur über Hydrindenderivate und auch die der übrigen fünfgliedrigen Kohlenstoffringe allerdings

noch keinen einzigen Fall von geometrischer Isomerie auf. Doch ist wohl mit Sicherheit zu erwarten, daß über kurz oder lang ein besonders krystallisationsfähiger Abkömmling des Hydrindens, welcher durch Hemiëdrie oder Tetartoëdrie enantiomorphe Krystalle liefert, den Beweis von der Richtigkeit der Theorie bringen wird.

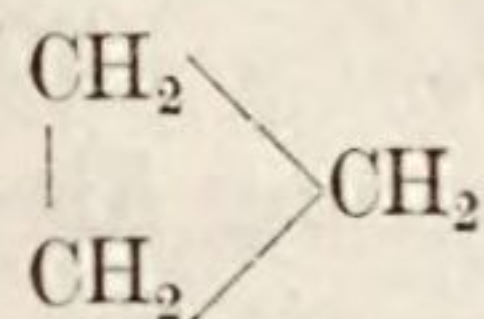
Im folgenden werde ich die bis jetzt (Sommer 1889) bekannten Körper, welche fünfgliedrige Kohlenstoffringe enthalten, zusammenstellen. Um diese Aufzählung jedoch zu einer vollständigen Übersicht der zur Darstellung ringförmiger Kohlenstoffgebilde angewandten Synthesen zu gestalten, möge man mir gestatten, die Darstellungsmethoden der übrigen Kohlenstoffringe mit Ausnahme derjenigen der in jedem Lehr- und Handbuche der organischen Chemie ausführlich behandelten Benzolringe kurz vor auszuschicken.

B. Historischer Teil.

Die Synthesen der ringförmigen Kohlenstoffgebilde, speziell diejenigen der fünfgliedrigen Ringe.

Der Trimethylenring.

Das Trimethylen selbst



wurde von A. Freund¹⁾ im Jahre 1882 entdeckt, indem er Trimethylenbromid der Einwirkung von Natrium aussetzte. 1887 erhielt G. Gustavson²⁾ denselben Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von Trimethylenbromid mit Zinkstaub und wässerigem Alkohol auf dem Wasserbade. Die genannten Forscher schildern das Trimethylen als ein Gas, welches sich mit Brom nur bei oftmaligem Durchleiten des Gases oder, wenn es in einer Flasche mit etwas Brom eine halbe Stunde dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, zu Trimethylenbromid, mit Jodwasserstoff zu normalem Propyljodid und mit Schwefelsäure leicht zu Propylschwefelsäure verbindet. Im vorigen Jahre haben G. Wagner³⁾ und Tornöe⁴⁾ noch einmal die Untersuchung des Trimethylens aufgenommen. Ersterer konstatierte, daß Kaliumpermanganat, welches ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu Glykolen oxydiert, bei gewöhnlicher Temperatur auf Trimethylen nicht einwirkt, letzterer führte die Analyse und Dampfdichtebestimmung des Trimethylens aus.

Um die Erforschung der Derivate hat sich in hohem Maasse W. H. Perkin jun. verdient gemacht. Seine Methode zur Darstellung

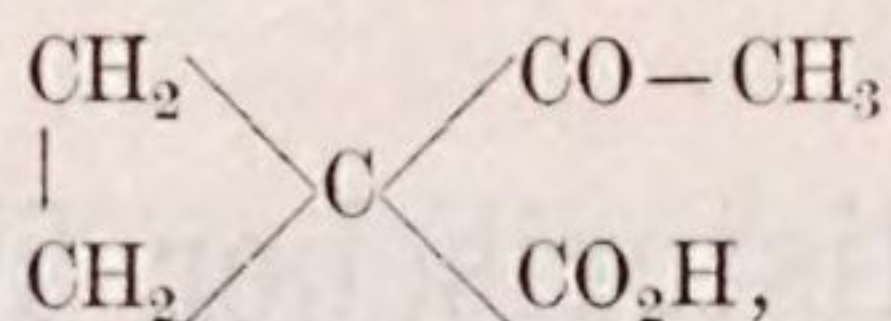
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 26, 367 oder Wiener Monatshefte 1882, 625.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 300.

³⁾ Ber. 21, 1236.

⁴⁾ Ber. 21, 1282.

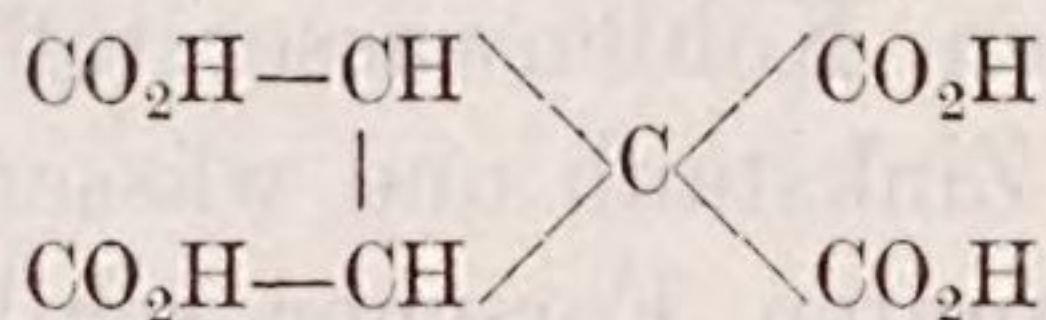
derselben, welche er auch zur Synthese bei den übrigen Kohlenstoffringen angewandt hat, beruht auf der Condensation von Bromiden offener Ketten mit Natrium- β -ketonsäureestern oder Natriummalonsäureester. So erhielt er aus Äthylenbromid mit Natracetessigester den Ester der Acetyltrimethylencarbonsäure¹⁾



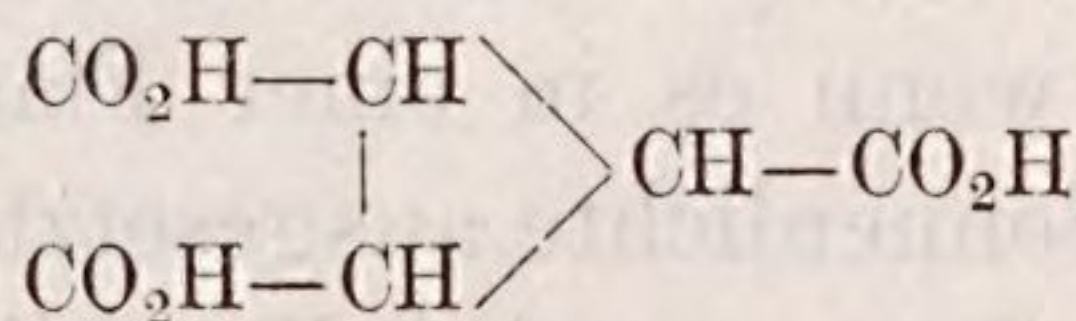
ebenso aus Äthylenbromid und Natriumbenzoylessigester den Ester der Benzoyltrimethylencarbonsäure und aus Propylenbromid und Natracetessigester durch zweitägiges Erhitzen auf 100° den Ester der Acetylmethyltrimethylencarbonsäure



Die Ester gaben bei der Verseifung die freien Carbonsäuren, welche bei dem Erhitzen Acidoxylderivate des Trimethylens lieferten. Aus Dibrombernsteinsäureester und Natriummalonsäureester mit nachfolgender Verseifung wurde die Trimethylentetracarbonsäure²⁾

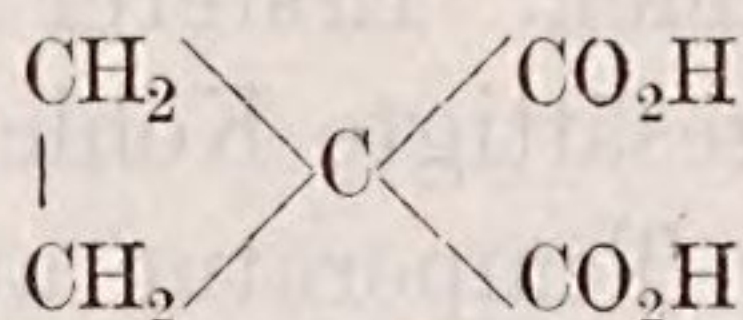


und aus dieser durch Erhitzen die Trimethylentricarbonsäure



vom Schmelzpunkt 145 bis 150° erhalten, welche letztere durch ihre Analogie mit der Hydromellitsäure besonderes Interesse erregt.

Die Trimethylendicarbonsäure³⁾



erhielt Perkin aus Äthylenbromid durch die Malonsäureestersynthese. Die Säure beginnt bei 160° Kohlensäure abzuspalten und liefert bei der Destillation Trimethylenmonocarbonsäure.

Conrad und Guthzeit⁴⁾ stellten durch Einwirkung von Natrium-

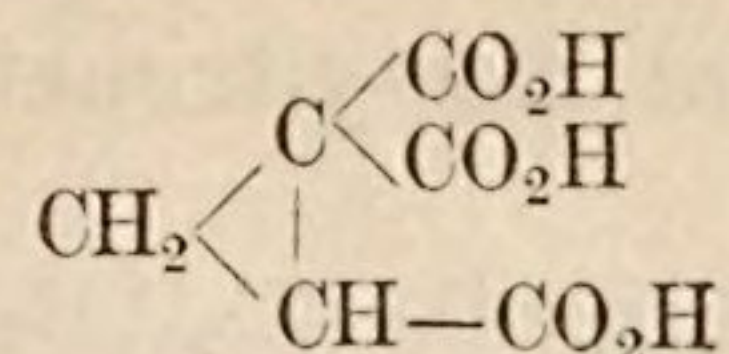
¹⁾ Ber. 16, 2136 und 17, 1440.

²⁾ Ber. 17, 1652.

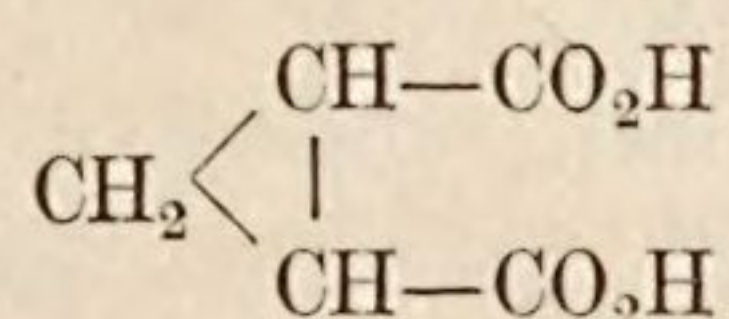
³⁾ Ber. 17, 54.

⁴⁾ Ber. 17, 1185.

malonsäureester auf α - β -Dibrompropionsäureester die Trimethylen-tricarbonsäure



und aus dieser durch Erhitzen die β -Trimethylendicarbonsäure



und deren Anhydrid dar. Auch Perkin¹⁾ hat wahrscheinlich die β -Trimethylendicarbonsäure in den Händen gehabt, indem er aus Dinatriumpropan- ω_1 - ω_2 -tetracarbonsäureester durch Brom das Natrium herausnahm, den gebildeten Ester in die Säure verwandelte und aus dieser durch Erhitzen Kohlensäure abspaltete.

Schon Fittig und Roeder²⁾ hatten durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriummalonsäureester eine Säure vom Schmelzpunkte 139° erhalten und sprachen diese als Vinylmalonsäure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ an. Dagegen behauptet nun Perkin³⁾, daß diese Säure den Trimethylenring enthalte und zwar aus folgenden Gründen. Die vermeintliche Vinylmalonsäure müßte sich mit Brom verbinden, was sie nicht thut.⁴⁾ Ferner müßten die auf analoge Weise, wie die Säure, aus Äthylenbromid mit Acetessigester und Benzoylessigester entstehenden Derivate, wenn sie Vinylacetessigsäure und Vinylbenzoylessigsäure wären, durch Alkalien in Ketone und Säuren gespalten werden; sie sind aber sehr beständig gegen Kalilauge. Sodann müßte in dem vinylsubstituierten Malonsäureester noch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe ersetzbar sein, er müßte z. B. mit Natriumäthylat und Benzylchlorid Benzylvinylmalonsäureester liefern; auch dies ist nicht der Fall. Zum Schluß sprechen auch noch die optischen Eigenschaften, deren Untersuchung von Gladstone⁵⁾ und W. H. Perkin sen.⁶⁾ ausgeführt

¹⁾ Ber. 19, 1053.

²⁾ Ber. 16, 372 (vorl. Mitteilung) und Ann. 227, 13.

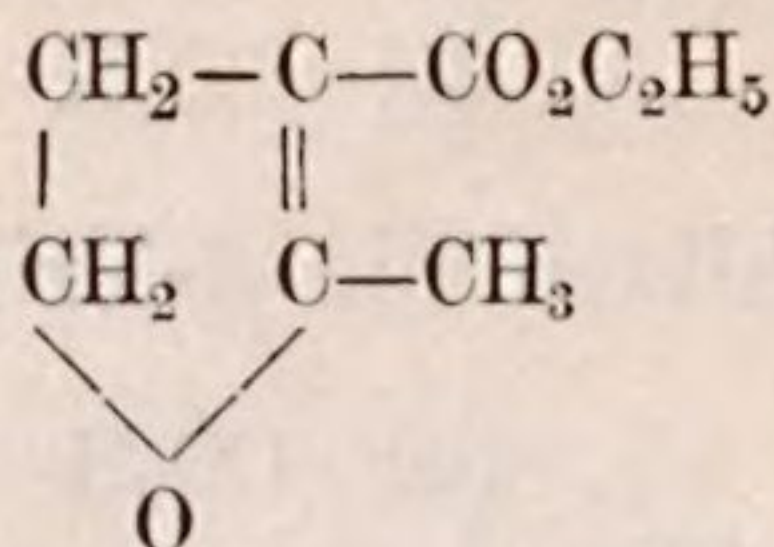
³⁾ Ber. 17, 323; 18, 1734; 19, 1049.

⁴⁾ Vergl. dagegen: Fittig und Marburg, Ber. 18, 3413.

⁵⁾ Ber. 19, 1051 und 2563.

⁶⁾ Ber. 19, 2562.

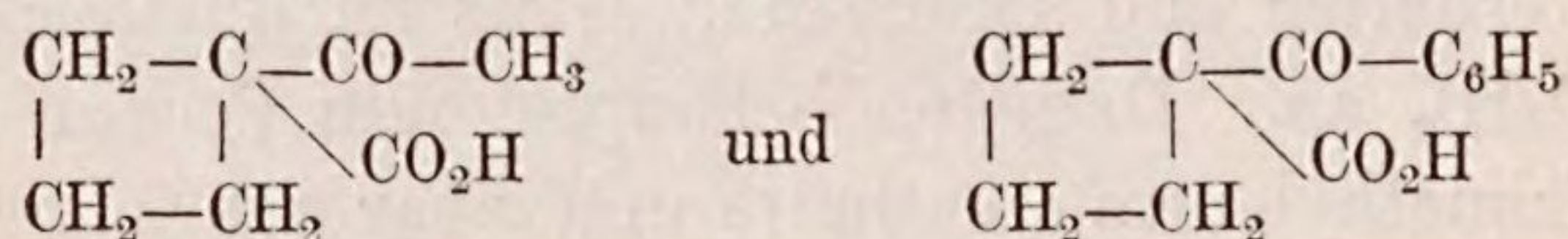
wurde, für eine gesättigte Säure und gegen die Annahme Michaels¹⁾, daß die hierhergehörigen Verbindungen Derivate des Dihydrofurfurans seien, dass z. B. dem Acetyltrimethylencarbonsäureester die Formel



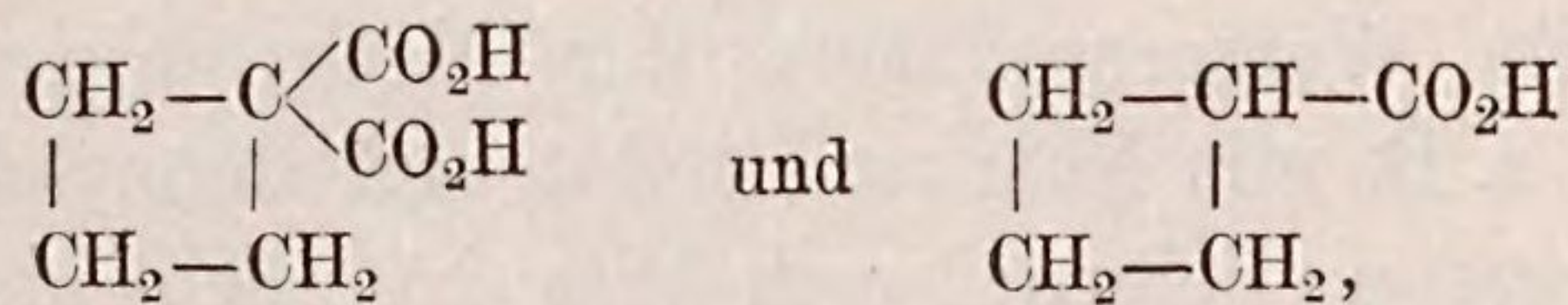
zukomme.

Der Tetramethylenring.

Aus Trimethylenbromid durch die Acet- und Benzoylessigester-synthese analog der Bildung von Trimethylen derivaten Tetramethylanderivate zu erhalten, gelingt wunderbarer Weise nicht. Zwar erhielt Perkin jun.²⁾ durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf die Natriumverbindungen des Acet- und Benzoylessigesters mit nachfolgender Verseifung zwei Säuren, welche er anfangs für die Acetyl- und Benzoyltetramethylencarbonsäure



hielt. Dieselben verloren bei dem Erhitzen Kohlensäure, dagegen gelang es nicht, aus den vermeintlichen Ketonsäuren durch Alkalien die Acetyl- und Benzoylgruppe abzuspalten. Perkin wandte deshalb statt Acet- und Benzoylessigester Malonsäureester zu der Condensation mit Trimethylenbromid an und erhielt so die Tetramethylen dicarbonsäure und bei dem Erhitzen derselben die Monocarbonsäure,



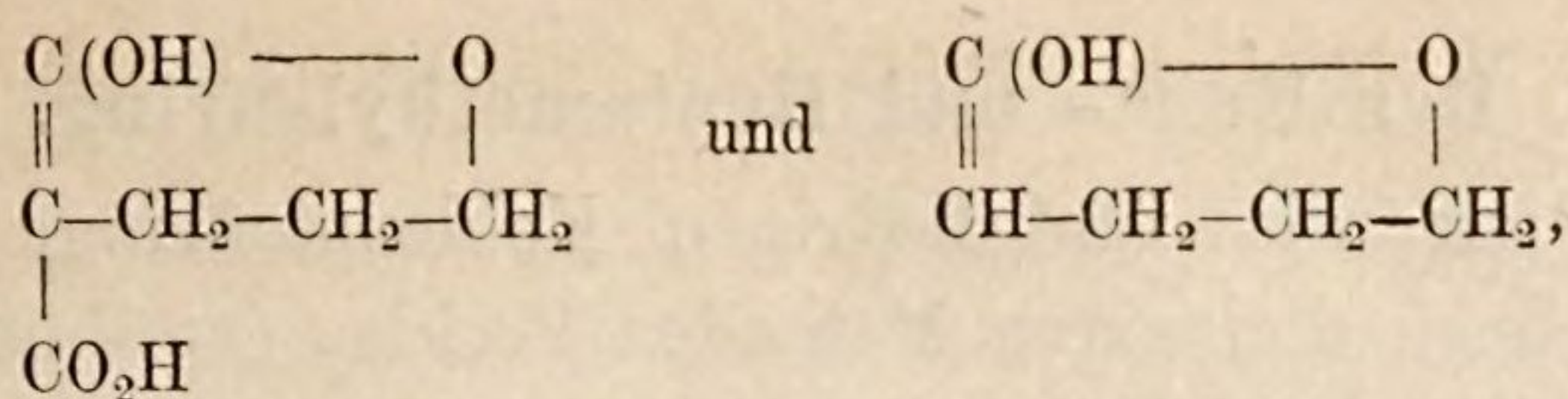
doch war er nicht im Stande, aus der letzteren Säure nochmals Kohlensäure abzuspalten, um zu dem Tetramethylen zu gelangen.

Da Michael³⁾ diese Säuren als Abkömmlinge eines aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehenden, sechsgliedrigen Ringes betrachtet:

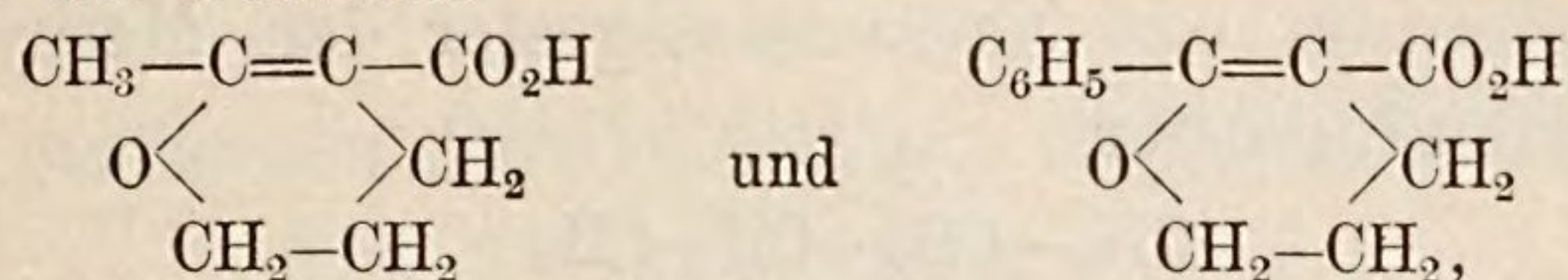
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1888, Band 37, 491.

²⁾ Ber. 16, 1787; Journ. chem. Soc. 1887, 229.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 500.

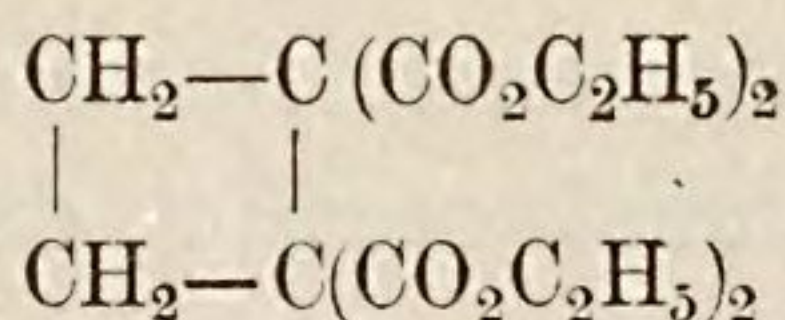


so nahmen Freund und Gudemann¹⁾ Veranlassung, die Untersuchung der Monocarbonsäure wieder aufzunehmen, indem sie namentlich Ammoniak auf dieselbe einwirken ließen. Die Resultate ihrer Arbeit sprechen für die Annahme, daß die mittelst Malonsäureester dargestellten Körper wirklich Tetramethylderivate sind. Was jedoch die vermitteltst der Ketonsäureester bereiteten Körper anbelangt, so schloß schon Perkin sen.²⁾ aus dem magnetischen Rotationsvermögen derselben, daß sie keine Tetramethylderivate sein können. Sein Sohn faßte sie deshalb als Dehydrohexonverbindungen auf und gab der Acetyl- und Benzoyltetramethylen-carbonsäure die Formeln

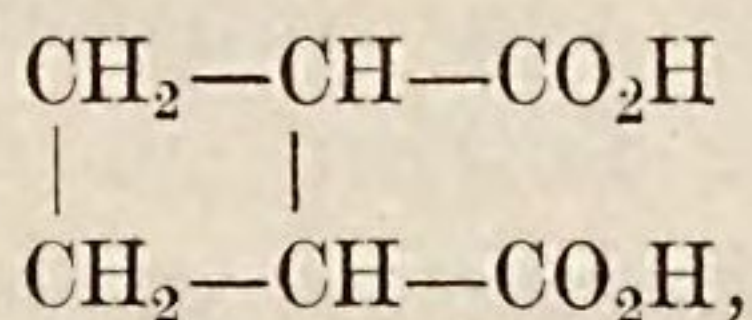


für deren Richtigkeit er auch Beweise beibrachte.³⁾

Außer durch die Malonsäureestersynthese hat Perkin⁴⁾ noch durch eine andere Methode Tetramethylderivate dargestellt. Durch Einwirkung von Brom auf die Dinatriumverbindung des Butan- ω_1 - ω_2 -tetracarbonsäureesters erhielt er nämlich den Tetramethylen-tetracarbonsäureester



und durch Verseifung desselben und Abspaltung von Kohlensäure die Tetramethyldicarbonsäure



welche bei 300° Wasser verliert und in das Anhydrid übergeht, welches mit Resorcin die Fluoresceinreaktion giebt.

¹⁾ Ber. 21, 2692.

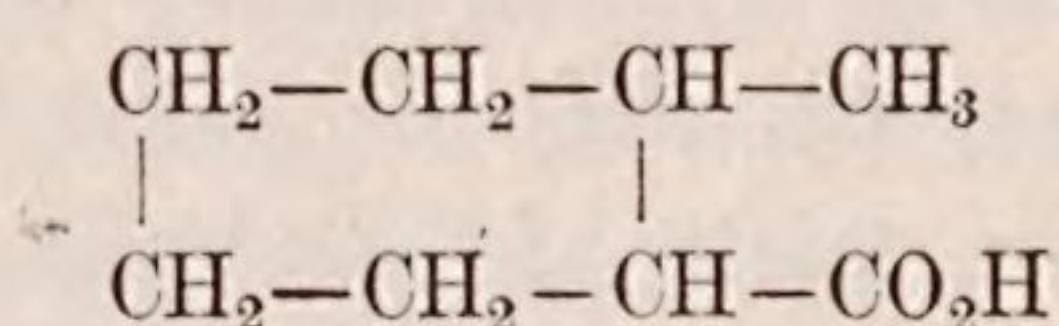
²⁾ Ber. 19, 1245.

³⁾ Perkin, Ber. 19, 2557; Freer und Perkin, Ber. 21, 735; Journ. chem. Soc. 51, 709.

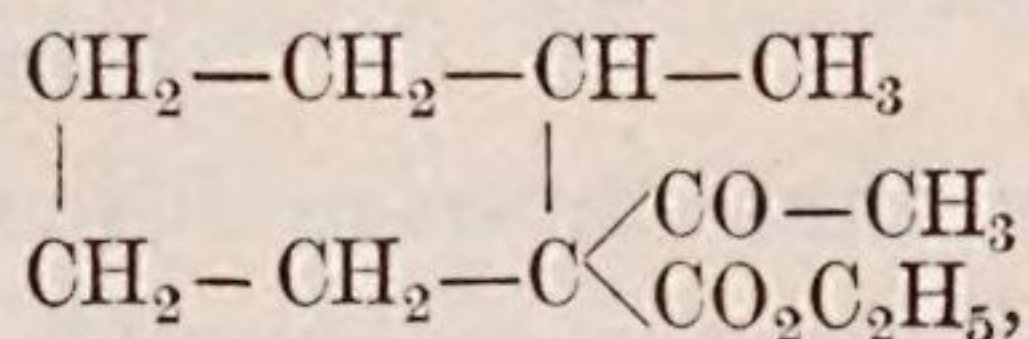
⁴⁾ Ber. 19, 2038.

Der Hexa- und Heptamethylenring.

Bevor wir die fünfgliedrigen Kohlenstoffringe besprechen, wollen wir noch diejenigen Methoden Perkins erwähnen, welche er in Gemeinschaft mit Freer anwandte, um zu sechs- und siebengliedrigen Ringen zu gelangen. Sowohl die Malonsäureester- als die Acetessigestersynthese erwies sich als geeignet, um Hexamethylen-derivate darzustellen. So erhielten Freer und Perkin¹⁾ aus Methylpentamethylen-dibromid und Natriummalonsäureester mit nachfolgender Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Methylhexamethylen-carbonsäure

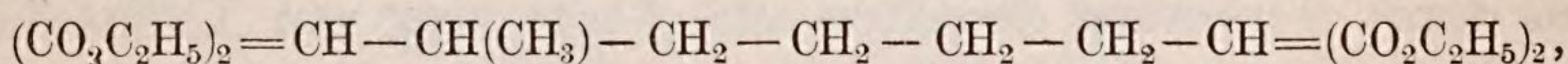


als eine widerlich riechende Flüssigkeit und aus demselben Bromid durch Condensation mit Natracetessigester den Methylacetylhexamethylen-carbonsäureester



welcher beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die obige Methylhexamethylen-carbonsäure und Methylhexamethylenmethylketon lieferte.

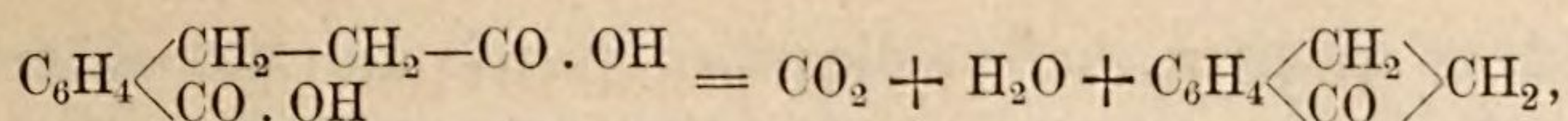
Bei der ersteren Synthese erhielten Freer und Perkin als Nebenprodukt durch Zusammentreten von einem Molekul Dibromid mit zwei Molekulan Malonsäureester den „Isoheptantetracarbonsäureester“



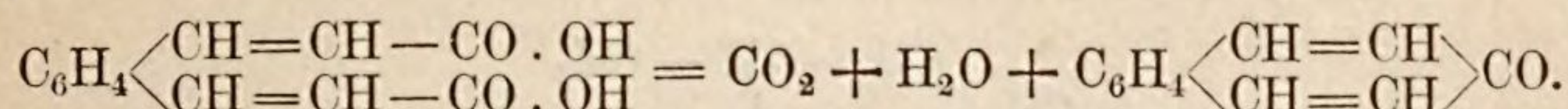
welcher durch Einwirkung von Natriumäthylat eine Natriumverbindung gab. Aus dieser hofften sie durch Brom den Methylheptamethylen-tetracarbonsäureester zu bekommen, ihre Versuche waren jedoch erfolglos, wodurch die Existenz des Heptamethylenringes unwahrscheinlich gemacht wird.

Auch der ungesättigte siebengliedrige Kohlenstoffring scheint nicht beständig zu sein. Da nämlich die Hydrozimmt-o-carbonsäure, wie ich festgestellt habe, bei der Destillation eine innere Condensation erfährt:

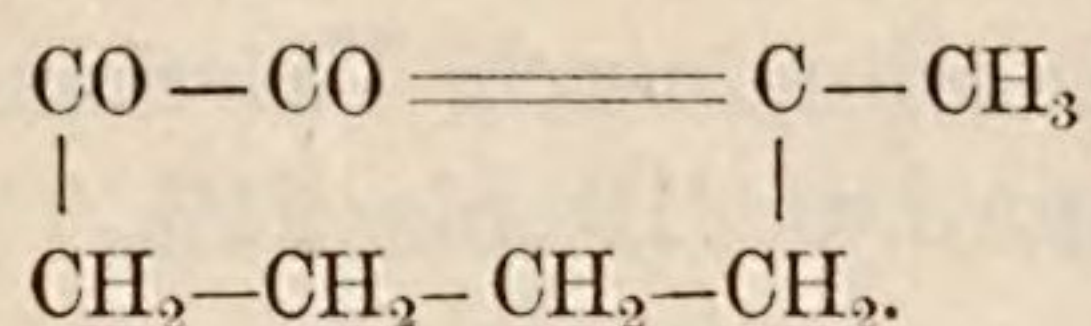
¹⁾ Ber. 21, 735.



so würde auch Perkin¹⁾ bei dem Erhitzen der Orthophenyldiacrylsäure wohl einen meinem Keton ähnlichen Körper, ein Naphtalin, in welches eine Carbonylgruppe eingeschaltet wäre, bekommen haben:



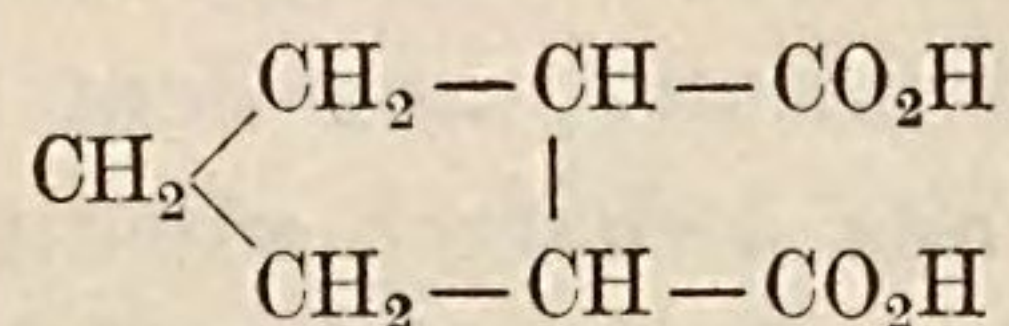
Statt dessen sublimiert die Säure bei einer Temperatur, bei der Verkohlung eintritt. Trotzdem giebt Perkin²⁾ für einen Körper, den er aus Diacetyl adipinsäureester durch Destillation und Verseifung erhalten hat, eine Formel an, die einen siebengliedrigen Ring enthält:



Die einfachen fünfgliedrigen Kohlenstoffringe.

Der Pentamethylenring.

Das erste Pentamethylderivat wurde 1885 von W. H. Perkin jun.³⁾ dargestellt. Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester hatte derselbe als Hauptprodukt neben Tetramethyldicarbonsäureester den Ester der Pentan- ω_1 - ω_2 -tetracarbonsäure erhalten. Der letztere bildet, mit Natriumäthylat zusammengebracht, eine Dinatriumverbindung, welche mit Brom glatt den Ester der Pentamethylen-tetracarbonsäure liefert, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Pentamethyldicarbonsäure



gewonnen wird. Diese giebt bei längerem Erhitzen auf 300° das Anhydrid, welches, mit Resorcin und Schwefelsäure erwärmt, auf Zusatz von Ammoniak die Fluoresceinreaktion zeigt.

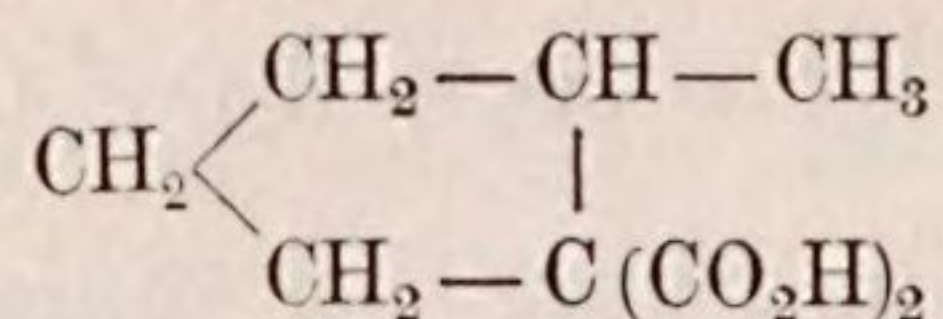
Nachdem Colman und Perkin in den Stand gesetzt waren, mit einem Tetramethylenbromid und zwar dem Methyltetramethylen-

¹⁾ Ber. 19, 436.

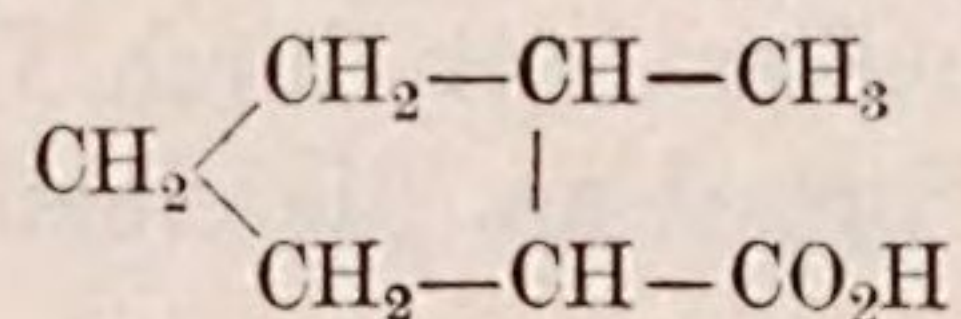
²⁾ Ber. 19, 2053.

³⁾ Ber. 18, 3247.

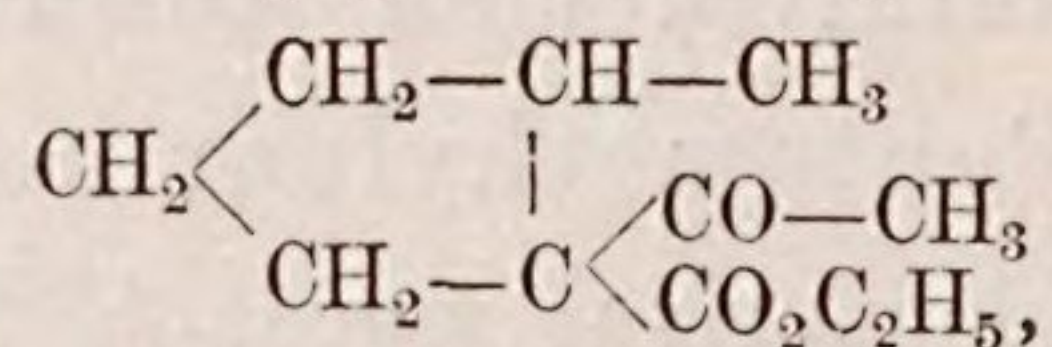
dibromid zu arbeiten, haben dieselben¹⁾ auch die Malonsäureester- und die Acetessigestersynthese benutzt, um zu Pentamethylanderivaten zu gelangen. Beide gaben gute Resultate. Vermittelst der ersteren wurde in glatter Reaktion der Ester der Methylpentamethylendicarbonsäure sowie durch Verseifung des Esters die freie Säure



und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung die Monocarbonsäure

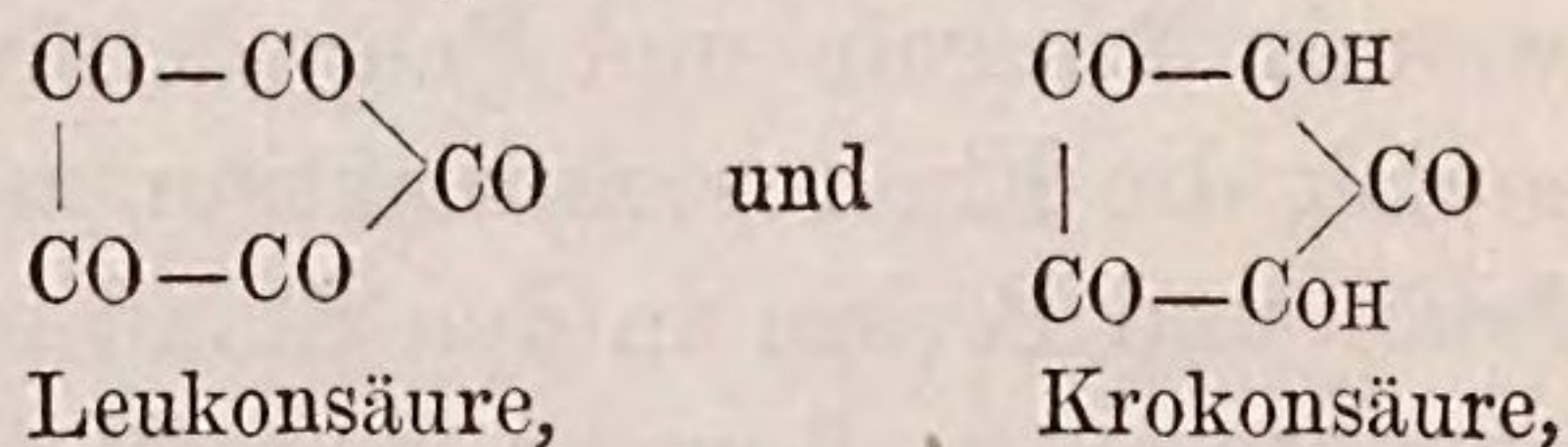


als eine äußerst unangenehm, nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkte 219 bis 219,5° erhalten. Bei Anwendung der anderen Synthese entstand in fast quantitativer Ausbeute der Ester der Acetylmethylpentamethylencarbonsäure



welcher bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Methylpentamethylenmethylketon und Methylpentamethylencarbonsäure lieferte, welche letztere sich mit der mittelst Malonsäureesters erhaltenen als identisch erwies. Die sämtlichen genannten drei Synthesen verliefen in glatter Weise, woraus man auf die hohe Beständigkeit des Pentamethylenringes schließen kann.

Nietzki und Benckiser²⁾ sprechen die Ansicht aus, daß die Krokonsäure und Leukonsäure, welche Gmelin aus den Nebenprodukten der Kaliumbereitung, aus dem Kohlenoxydkalium, erhielt und welche sonst aus sechsfach substituierten Benzolen durch Oxydation gebildet werden, fünfgliedrige Kohlenstoffringe enthalten. Sie geben den beiden Körpern die Formeln

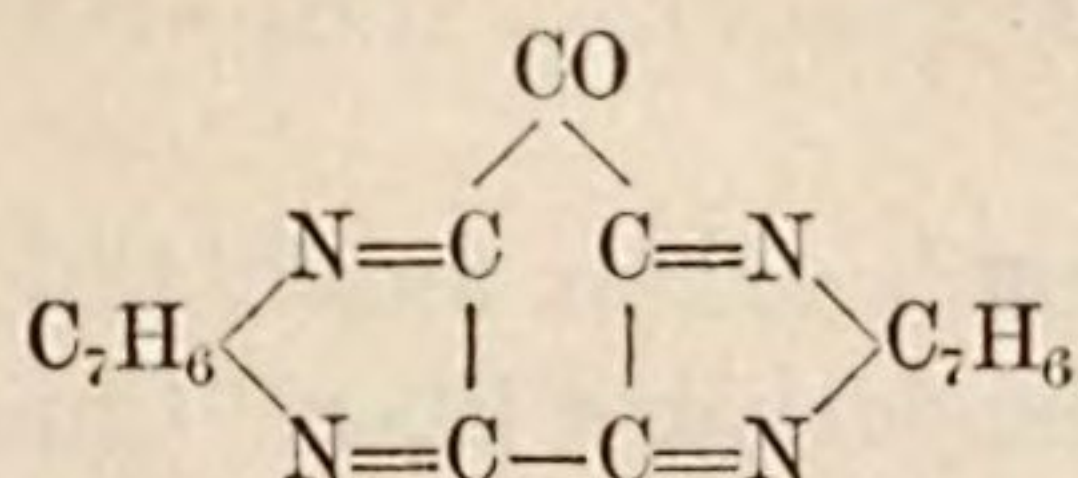


ohne bei der letzteren auf die Verteilung der Kohlenstoffvalenzen

¹⁾ Ber. 21, 739.

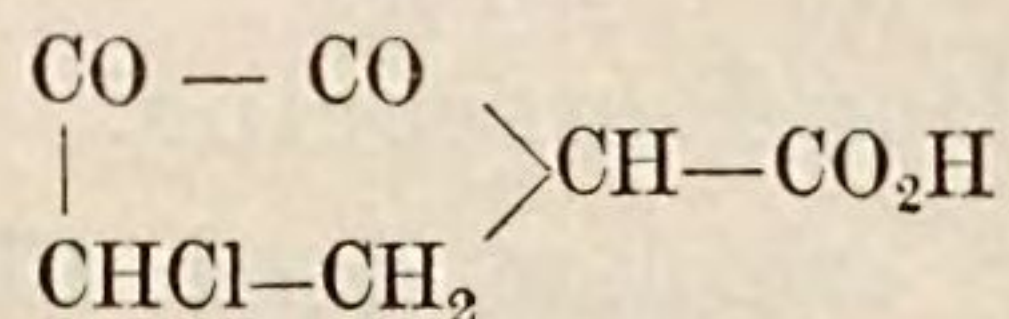
²⁾ Ber. 19, 293 und 772.

einzufragen. In der Leukonsäure sind sämtliche Sauerstoffatome durch Stickstoff vertretbar und zwar einmal in Form der Oximgruppe, ein anderes Mal, indem man die Leukonsäure zuerst mit Toluyldiamin condensiert und dann auf das entstehende Chinoxalin

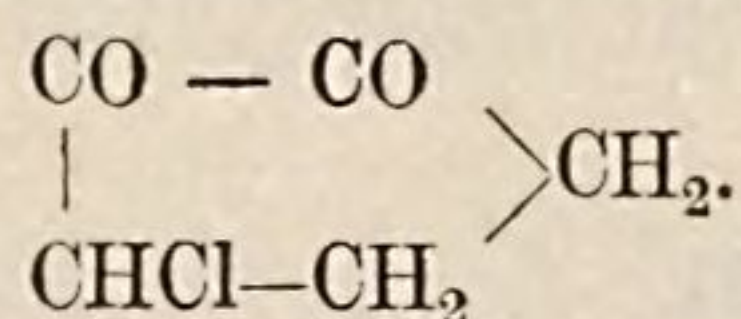


salzsaures Phenylhydrazin einwirken läßt, wodurch das letzte Sauerstoffatom durch den Phenylhydrazinrest ersetzt wird. Die Leukonsäure ist also jedenfalls ein Pentaketon und, da sie nachgewiesenermaßen nur fünf Kohlenstoffatome enthält, so kann ihr nur die oben gegebene Formel zukommen. Wir haben bei ihrer Bildung aus Benzolderivaten das erste Beispiel einer Überführung des einfachen sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in einen fünfgliedrigen.

Einen weiteren Fall dieses Abbaues des Benzolringes bringt Hantzsch¹⁾, nachdem schon vorher, wie wir später sehen werden, Zincke den Beweis erbracht hatte, daß der eine Ring des Naphthalinskelettes in einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ring überzugehen vermag. Hantzsch erhielt durch Chlorierung von Phenol oder symmetrischem Trichlorphenol in schwach alkalischer Lösung eine Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$. Aus dieser läßt sich durch Natriumamalgam ein Chloratom eliminieren, und die gebildete Säure $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ geht dann bei Einwirkung von concentrirter Natronlauge in die canariengelbe Dinatriumverbindung der Chlordiketopentamethylen-carbonsäure

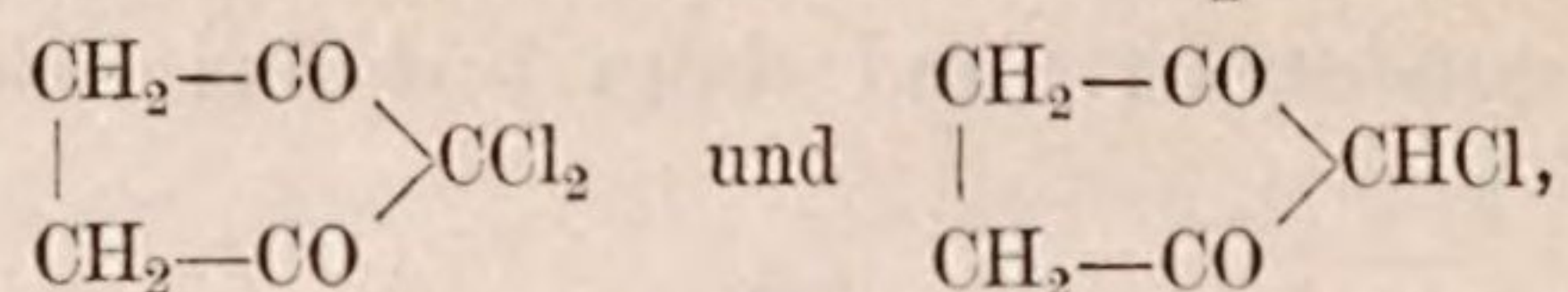


über. Die Natriumverbindung der letzteren Säure ist sehr unbeständig, die freie Säure existiert überhaupt nicht. Bei ihrer Ausscheidung aus dem Salze durch Mineralsäuren zerfällt sie sofort in Kohlensäure und Chlordiketopentamethylen



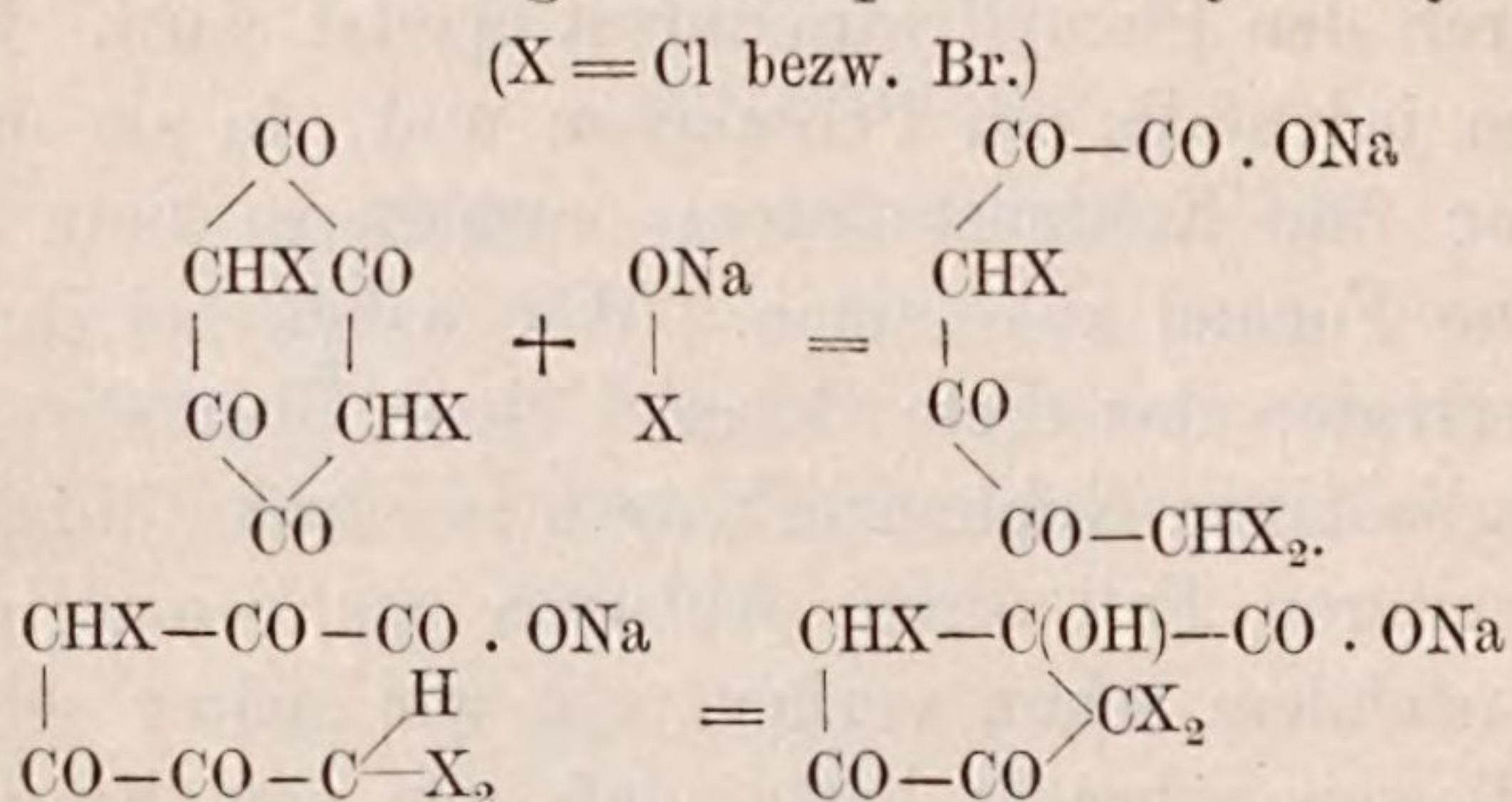
¹⁾ Ber. 20, 2780; Constitution der hierher gehörigen Körper: Ber. 22, 1238.

Durch concentrirte Schwefelsäure¹⁾ und Abspaltung von Kohlensäure werden aus den Säuren $C_6H_5Cl_3O_4$ und $C_6H_6Cl_2O_4$ Chlorsubstitutionsprodukte eines anderen Diketopentamethylens, nämlich

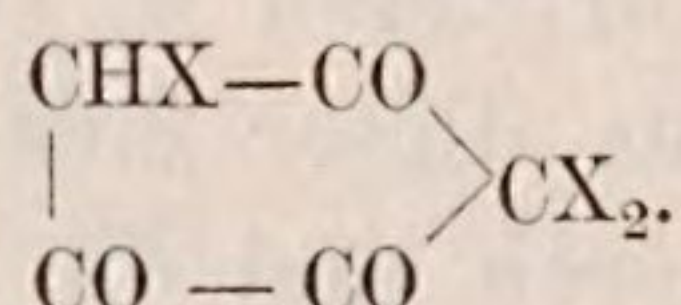


erhalten.

Auch die Anilsäuren²⁾ gehen durch Chlorierung in alkalischer Lösung in Pentamethylenderivate über. Chlor- und Bromanilsäure geben nämlich durch Anlagerung von Natriumhypochlorit die Natriumsalze der Trihalogendiketopentamethylenoxycarbonsäuren:



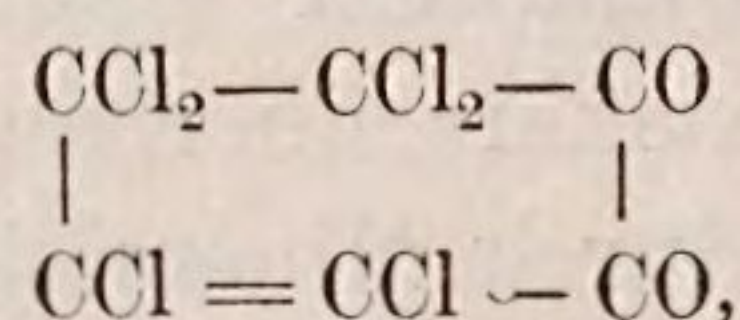
und aus letzteren gehen durch Oxydation unter Kohlensäureabspaltung die Trihalogentriketopentamethylene als krystallinische Massen hervor:



Diese bilden leicht lösliche Metallverbindungen und geben mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Oxime und Hydrazone.

Der Pentenring.

Zincke und Küster³⁾ erhielten durch Chlorierung von Brenzcatechin oder o-Amidophenol ein Hexachlordiketohexen⁴⁾



welches durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung oder Salz-

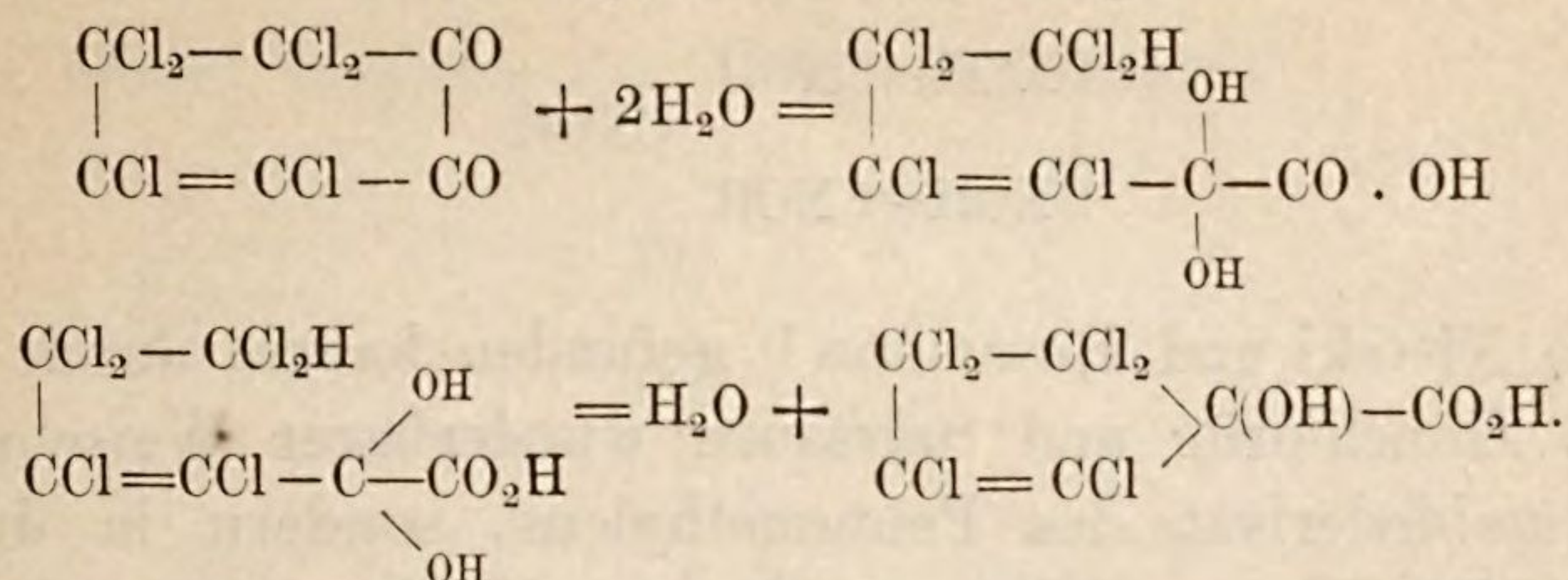
¹⁾ Ber. 22, 1256.

²⁾ Hantzsch, Ber. 21, 2421.

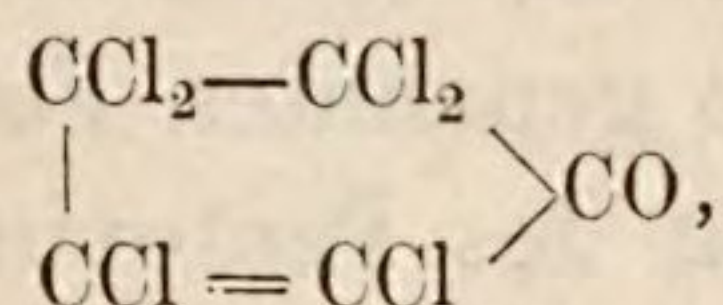
³⁾ Ber. 21, 2719; Constitution der hier genannten Körper: Ber. 22, 486.

⁴⁾ Nomenklatur (Hexen und Penten): Ber. 21, 2720 Anm.

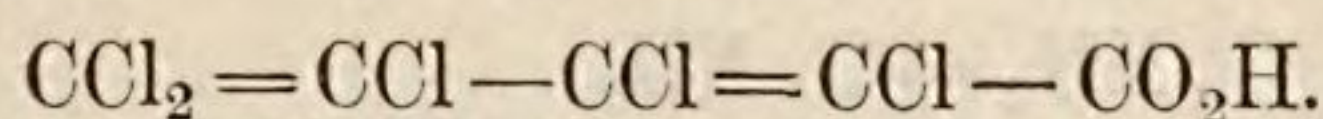
säure, auch schon durch Erwärmen mit Wasser in Hexachlorpentenoxycarbonsäure übergeht, etwa unter Aufnahme und Abspaltung von Wasser nach folgender Gleichung:



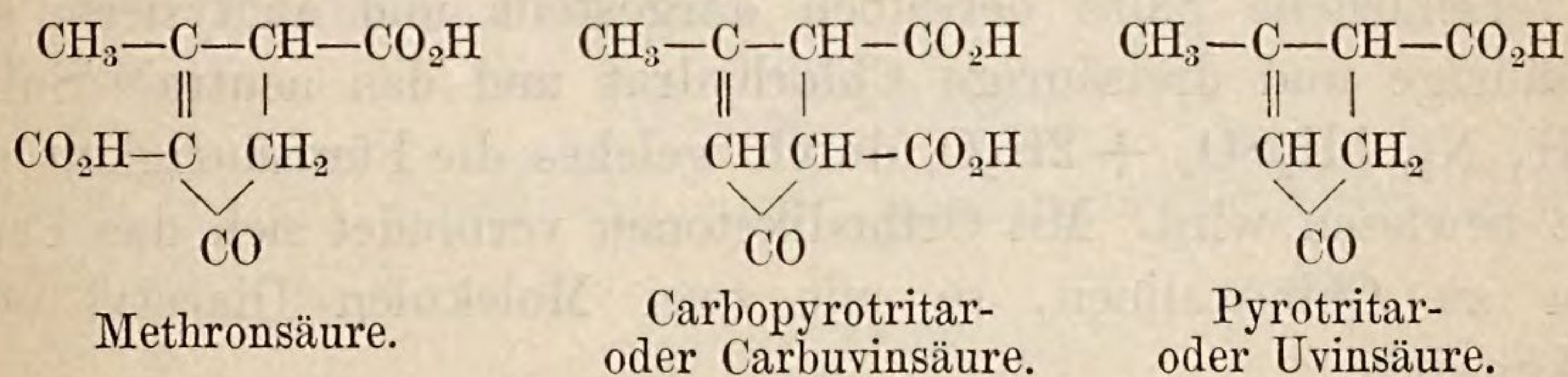
Diese Oxysäure verwandelt sich durch Oxydation, indem sie Kohlensäure abgibt, in das Hexachlorketopenten



eine farblose, aus rhombischen Tafeln bestehende Masse, welche bei 31,5° schmilzt. Bei dem Auflösen dieses Ketones in Natronlauge spaltet sich der Pentenring durch Aufnahme von Wasser, und es entsteht, indem noch Salzsäure abgespalten wird, die Pentachlorbutencarbonsäure



Zu rechnen wären nach Fittig¹⁾ zu den Pentenderivaten noch die Methronsäure, Pyrotritarsäure und Carbopyrotritarsäure, welchen er die folgenden Formeln zuerteilt:



Doch ist die Constitution dieser Körper keineswegs mit Sicherheit erwiesen; Paal²⁾ und Knorr³⁾ halten dieselben für Furfuranderivate, deren Constitution sie aus den labilen Formeln der zur Darstellung jener Körper angewandten Ketonsäuren ableiten.

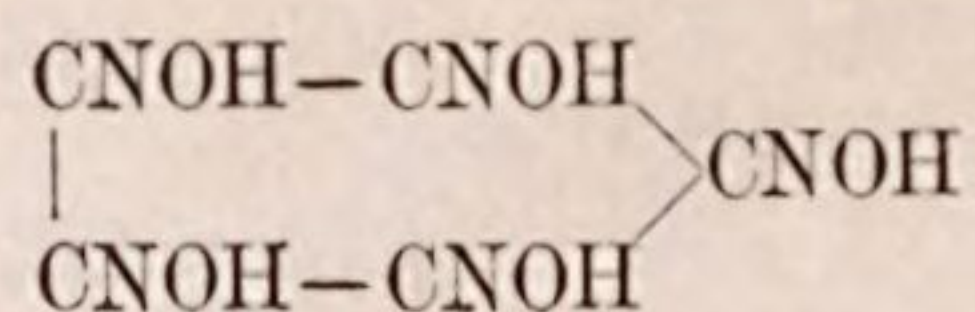
¹⁾ Fittig, Ann. 250, 166—223; Fittig und Schlösser, Ber. 21, 2133.

²⁾ Ber. 17, 2759.

³⁾ Ber. 17, 2863; 22, 146.

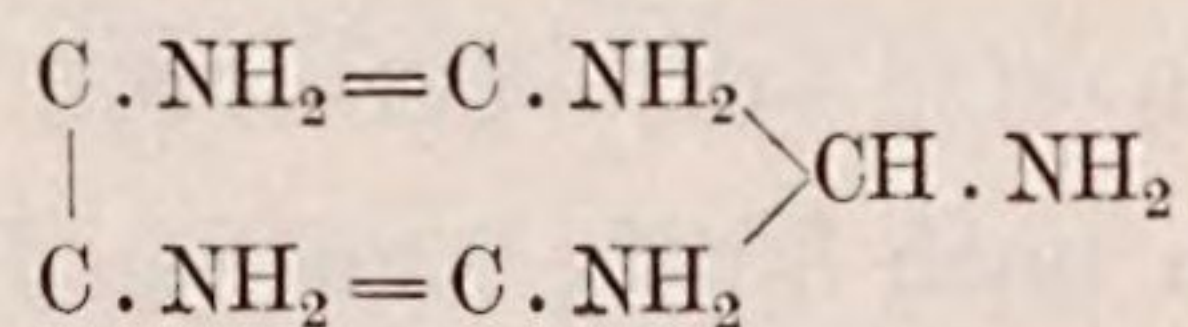
Der Pentolring.

Das Pentoxim der Leukonsäure



geht, wie Nietzki und Rosemann¹⁾ gefunden haben, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wunderbarer Weise nicht in das Pentamidoderivat des Pentamethylens, sondern in dasjenige eines um vier Wasserstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoffes über, welchen sie nach der Analogie mit dem Benzol Pentol nennen. Diese Reaktion spricht für eine ausserordentliche Beständigkeit des Pentolringes. Denn da die genannten Forscher mehr als das Sechsfache der zur Überführung des Pentoximes in das Pentamidoderivat des gesättigten Kohlenwasserstoffes berechneten Menge Zinnchlorür verwandt hatten, so wäre bei geringerer Existenzfähigkeit des Pentolringes das Pentamidoderivat desselben, wenn es sich überhaupt bilden konnte, doch sicher hydrogenisiert worden.

Die freie Base, welcher die Formel



zukommt, haben Nietzki und Rosemann nicht isoliert, doch haben sie verschiedene Salze derselben dargestellt und analysiert: das viersäurige und dreisäurige Chlorhydrat und das neutrale Sulfat $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5, 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch welches die Fünfsäurigkeit der Base bewiesen wird. Mit Orthodiketonen verbindet sich das Pentamin zu Chinoxalinen, so mit zwei Molekulan Diacetyl oder Krokonsäure.

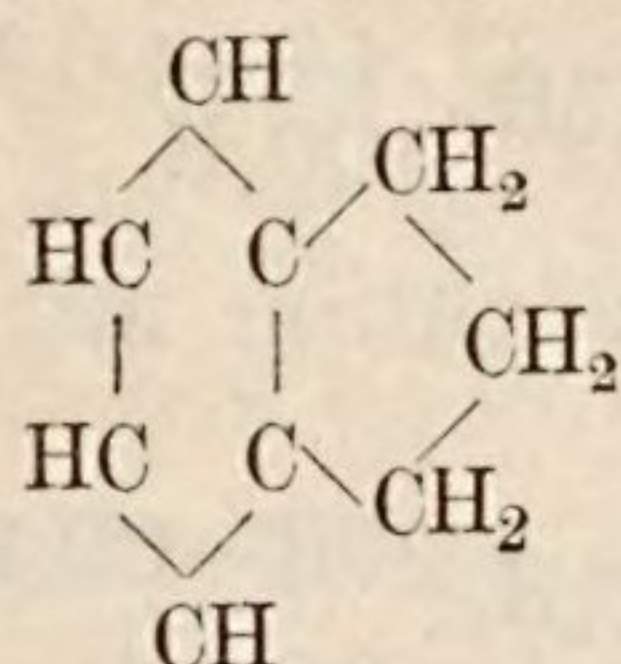
Bei der Darstellung des Leukonpentoximes bildet sich zugleich ein Tetroxim, welchem wahrscheinlich die Formel $\text{C}_5(\text{NOH})_4\text{O}$ zukommt. Auch dieses geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in ein Pentolderivat, das Tetramidooxypentol, über, welches mit Schwefelsäure ein viersäuriges Salz bildet.

¹⁾ Ber. 22, 916.

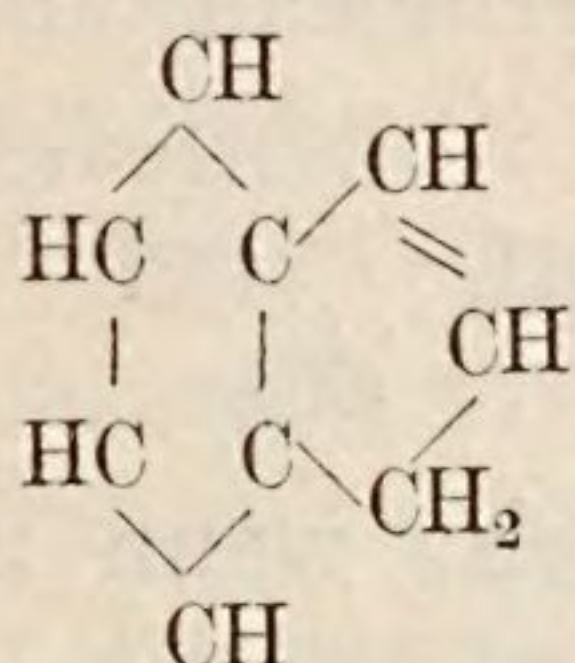
Die mit Benzolringen verschmolzenen fünfgliedrigen Kohlenstoffringe.

Das Hydrinden- und Indenskelett.¹⁾

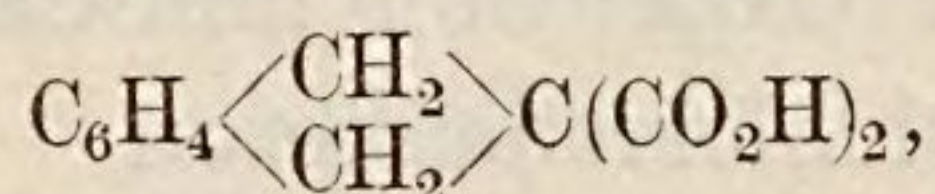
Die ersten Derivate des Kohlenwasserstoffs



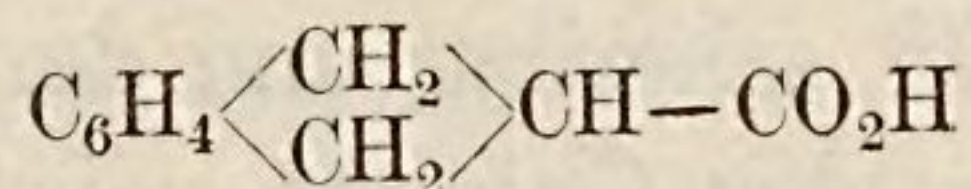
wurden von A. v. Baeyer und W. H. Perkin²⁾ dargestellt, und ihre Synthese 1884 veröffentlicht. Die genannten Forscher bezeichneten den Kohlenwasserstoff als Hydrindonaphten, indem sie dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe



wegen der Ähnlichkeit seiner Struktur mit der des Indols den Namen Indonaphten beileigten. Wir werden im Folgenden stets die von W. Wislicenus³⁾ vorgeschlagenen Abkürzungen Hydrinden und Inden benutzen. Baeyer und Perkin behandelten o-Xylylenbromid nach Perkins Methode mit Natriummalonsäureester und verseiften das Produkt mit alkoholischer Kalilauge. Sie erhielten so die Hydrindendicarbonsäure



welche bei der Destillation unter Kohlensäureentwicklung in die Monocarbonsäure



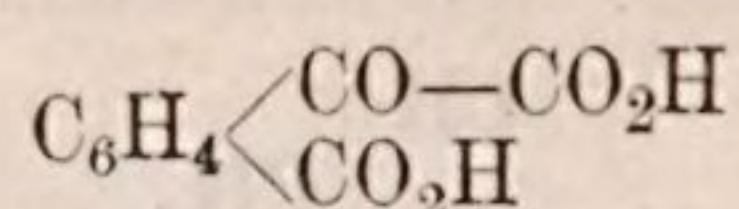
übergeht. Diese zeigt den Schmelzpunkt 130° und läßt sich unzersetzt destillieren.

¹⁾ Da die hierhergehörigen gesättigten und ungesättigten Verbindungen zum großen Teil die einen aus den andern dargestellt sind, so lassen sich dieselben nicht so getrennt besprechen, wie es bei den Pentamethylen-, Penten- und Pentolverbindungen möglich war.

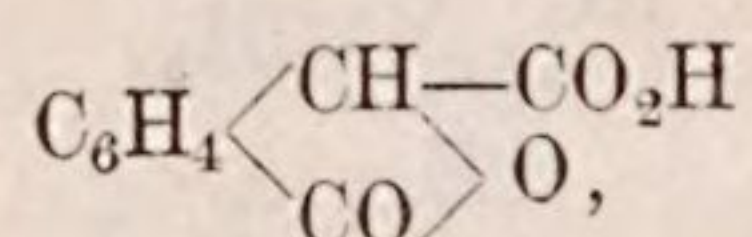
²⁾ Ber. 17, 122.

³⁾ Habilitationsschrift, Würzburg 1888, 65.

Durch Anwendung von Natracetessigester statt des Natriummalonsäureesters und nachfolgende Verseifung erhielt Scherks¹⁾ dieselbe Hydrindencarbonsäure. Diese wird durch Permanganat zu Phenylglyoxyl-o-carbonsäure

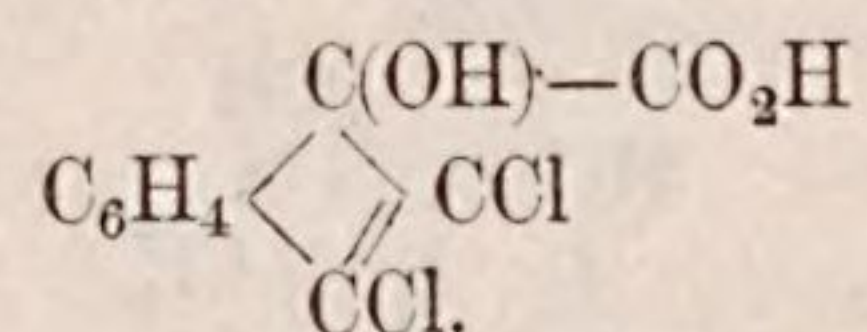


oxydiert, welche bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Phtalidcarbonsäure

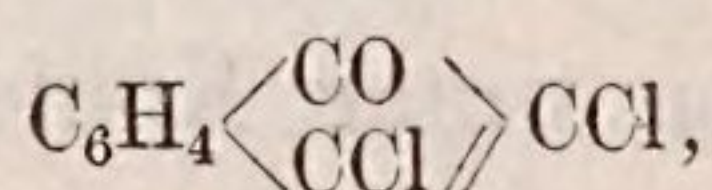


die sich durch Erhitzen in Phtalid verwandeln läßt, übergeht.

Die ersten Indenderivate wurden von Th. Zincke²⁾ entdeckt. Durch Lösen von Dichlor- β -naphtochinon in Alkalilauge erhielt er nämlich die Dichlorindenoxycarbonsäure (resp. das Salz derselben)



Dieselbe Oxysäure bildet sich, wenn man das Chinonchlorid des Dichlor- β -naphtochinons³⁾, welches man durch Chlorieren von Trichlor- β -naphtol bekommt, in Alkalien löst. Auch das Pentachlor- α -ketohydronaphtalin⁴⁾, welches durch Chlorieren von α -Naphtol in essigsaurer Lösung erhalten wird, und das Pentachlor- β -ketohydronaphtalin⁵⁾, welches ebenso aus β -Naphtol, jedoch nur in Schwefelkohlenstofflösung, entsteht, verwandeln sich bei der Behandlung mit Alkalien in die Dichlorindenoxycarbonsäure. Die Oxysäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäure unter Austritt von Kohlensäure das Dichlorindenketon



welches bei 89 bis 90° schmilzt und den Geruch, die Eigenschaften und das Verhalten der Chinone zeigt. Es reagiert leicht mit Hydroxylamin und mit Aminen. Die Condensationsprodukte des Dichlorindenketones mit Aminen geben bei der Verseifung ein

¹⁾ Ber. 18, 378.

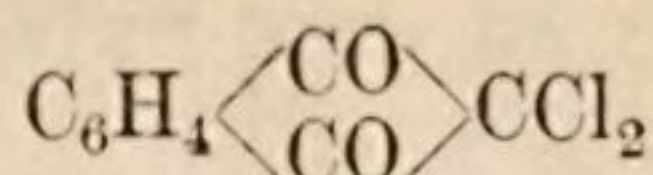
²⁾ Ber. 19, 2500; 20, 1265.

³⁾ Ber. 21, 3549.

⁴⁾ Ber. 20, 2059; Constitution: Ber. 21, 1044.

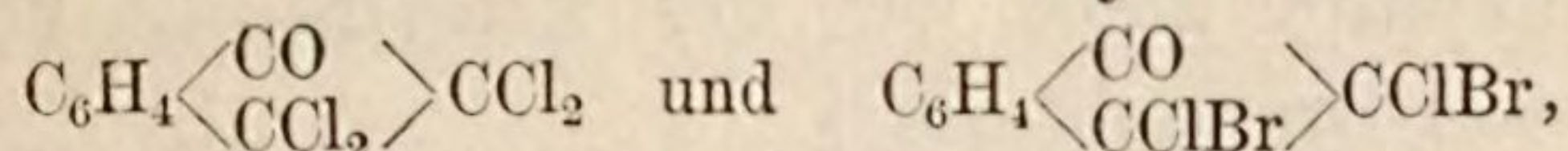
⁵⁾ Ber. 22, 1024.

Oxyderivat, welches durch Phosphorpentachlorid in ein Dichlordiketohydrinden¹⁾

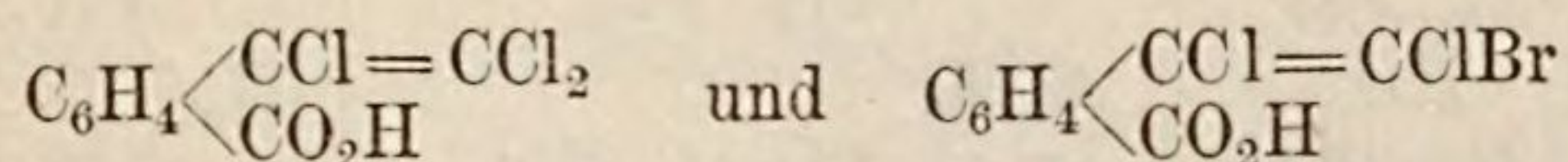


verwandelt wird.

Das Dichlorindenketon nimmt leicht zwei Atome Chlor oder Brom auf und verwandelt sich in die Hydrindenderivate²⁾

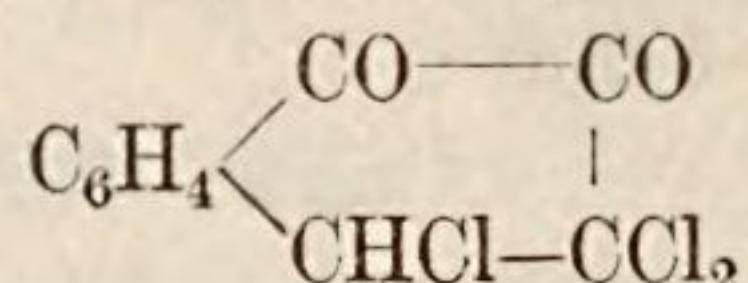


welche keinen Chinoncharakter mehr besitzen und mit salzsaurem Hydroxylamin keine Oxime liefern. Letzteres entzieht bei höherer Temperatur den beiden Körpern zunächst zwei Atome Halogen und bildet dann das Oxim des Dichlorindenketones. Auch durch Zinnchlorür werden die Halogenadditionsprodukte in das Dichlorindenketon zurückverwandelt, welches hiernach existenzfähiger zu sein scheint, als das Dichlorhydrindenketon. Das Dibromdichlorderivat spaltet sich schon bei dem Umkrystallisieren zum Teil in Brom und Dichlorindenketon, auch durch Erhitzen oder durch Behandlung mit schwefliger Säure wird es in dieses übergeführt. Durch Natronlauge wird in beiden Tetrahalogenhydrindenketonen der fünfgliedrige Ring gespalten, indem sich die Trihalogenvinylbenzoësäuren

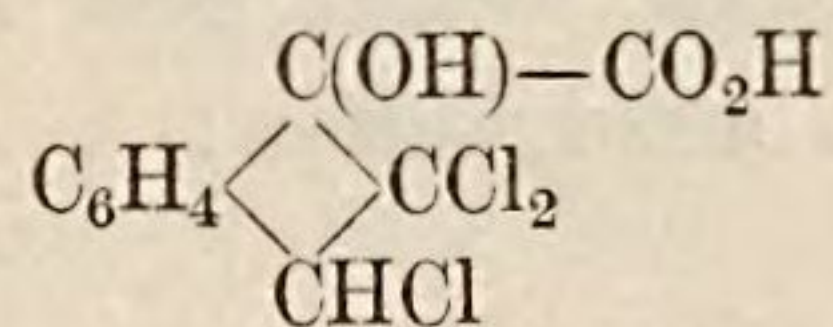


bilden.

Hydrindenderivate wurden von Zincke auch direkt aus Naphthalinderivaten dargestellt. So hat ihm das β -Naphtochinon durch Chlorieren ein Trichlordiketohydronaphtalin³⁾



geliefert, welches durch Lösen in Natronlauge und Ansäuern in die Trichloroxyhydrindencarbonsäure

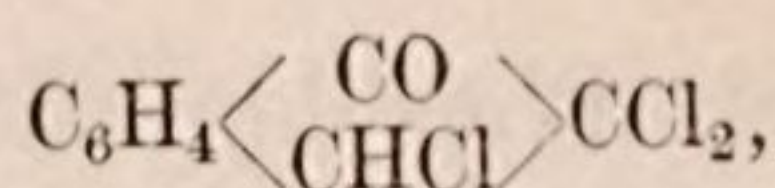


übergeht. Durch Oxydation entsteht aus der Oxysäure das Trichlorhydrindenketon

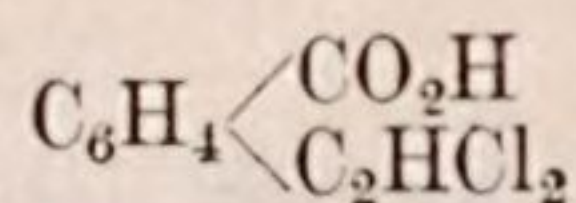
¹⁾ Ber. 21, 500.

²⁾ Ber. 20, 2053.

³⁾ Ber. 20, 2890.

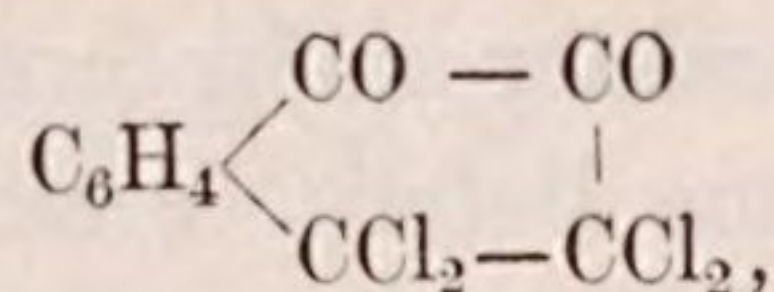


welches sich in Natronlauge zu dem Salze der o-Dichlorvinylbenzoë-säure

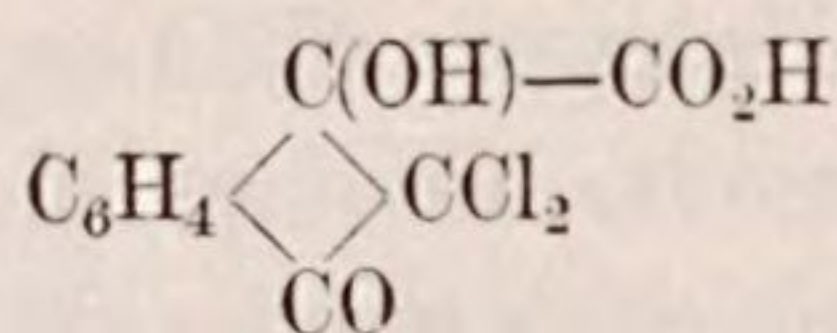


aflöst.

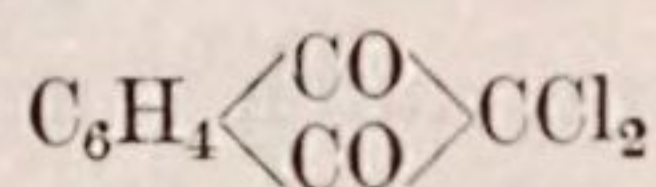
Amido-β-naphtol giebt bei der Einwirkung von Chlor das Tetrachlordiketohydronaphtalin ¹⁾



welches durch Lösen in kohlensaurem Natron die Dichlorketooxyhydrindencarbonsäure

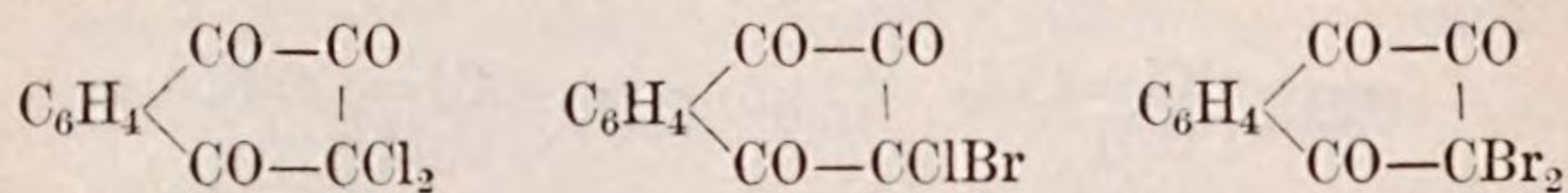


und durch Oxydation der letzteren das Dichlor-α-γ-diketohydrinden



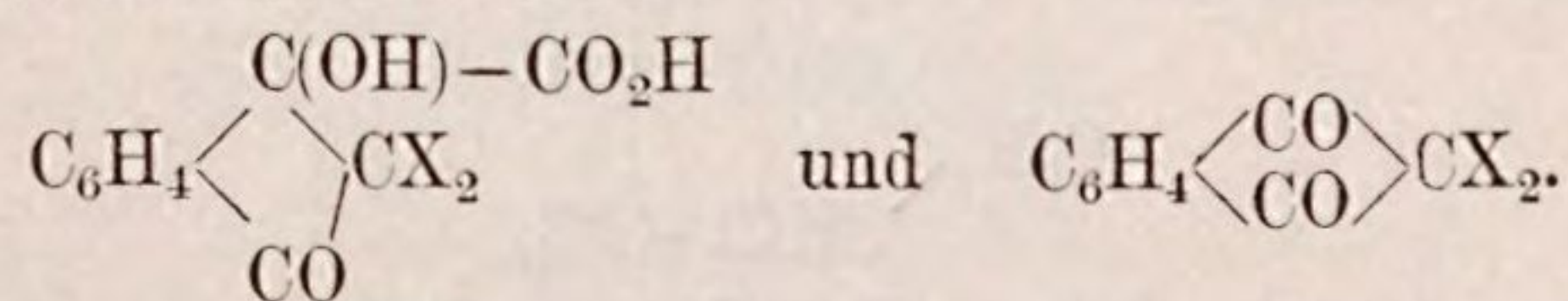
liefert.

Aus Chloroxy- und Bromoxynaphtochinon werden durch die Einwirkung von Chlor und Brom die Triketone

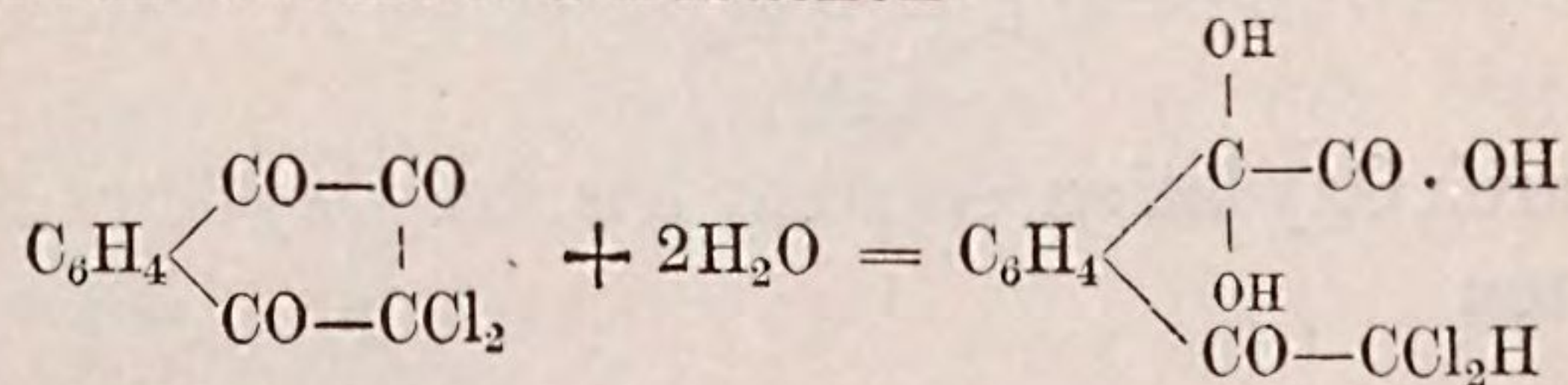


als Ketohydrate, welche die Gruppe $\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ besitzen, erhalten. ²⁾

Diese lassen sich in derselben Weise wie oben in die Oxysäuren und die Diketone überführen:

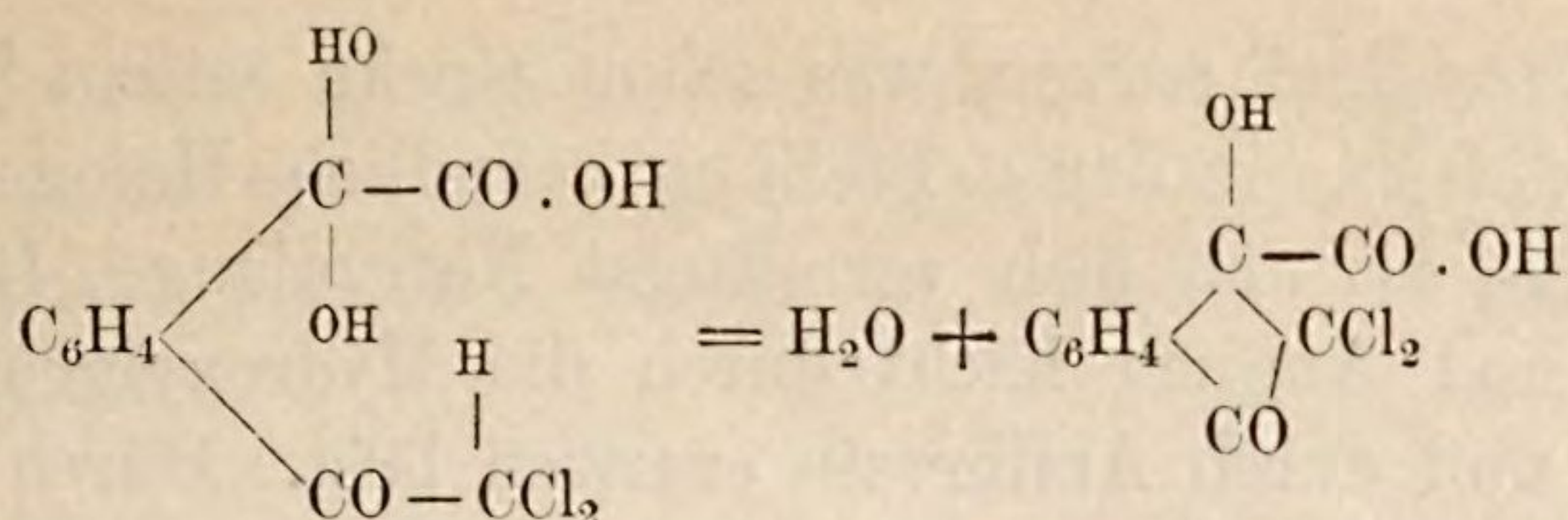


Den Übergang der Naphtalin- und Hydronaphtalinderivate in Inden- und Hydrindenderivate denkt sich Zincke in der Weise, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

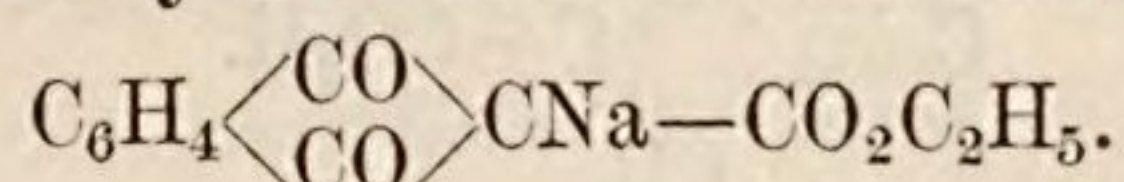


¹⁾ Ber. 21, 491.

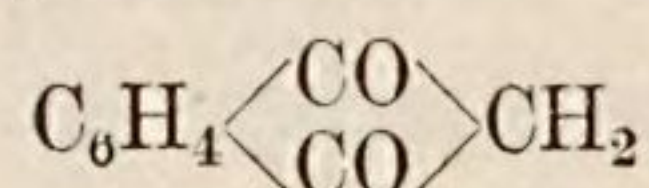
²⁾ Zincke und Gerland, Ber. 21, 2379.



W. Wislicenus¹⁾ gelangte, indem er Phtalsäureester mit Natriumäthylat und Essigester zusammenbrachte, zu der Natriumverbindung des Diketohydrindencarbonsäureesters

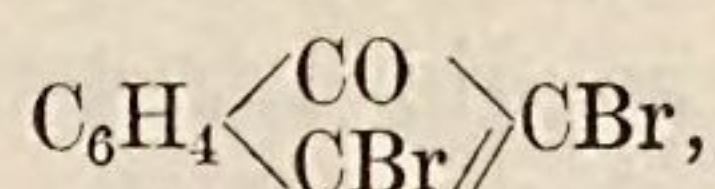


Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure kann hieraus der natriumfreie Ester erhalten werden. Läßt man jedoch das Gemisch mit Äther stehen, so tritt zugleich Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein, und in den Äther geht das gebildete α - γ -Diketohydrinden



über. Dieselbe Umwandlung erleidet die obige Natriumverbindung bei der Verseifung mit Alkalien. Das α - γ -Diketohydrinden schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung, löst sich in Alkalien und kohlensaurem Natron, bildet eine Phenylhydrazinverbindung und mit salpetriger Säure ein Isonitrosoderivat und geht durch Behandlung mit Brom in das schon von Zincke dargestellte β -Dibrom- α - γ -diketohydrinden über.

Eine andere Synthese zur Darstellung von Indenderivaten verdanken wir Roser, welcher constatierte, daß manche substituierte Zimmtsäuren leicht eine innere hydrolytische Condensation erfahren. So giebt die Dibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 100° durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser das Dibromindenketon²⁾



die Phenylpropionsäure durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung das schon von Zincke beschriebene Dichlorindenketon³⁾

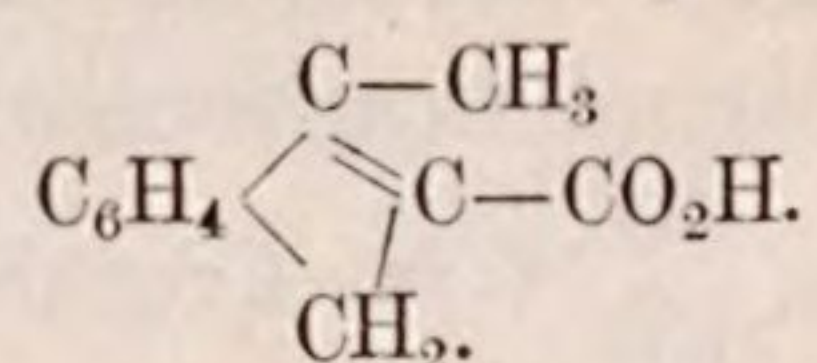


¹⁾ Habilitationsschrift, Würzburg 1888, 64; Ann. 246, 347.

²⁾ Roser und Haselhoff, Ann. 247, 138.

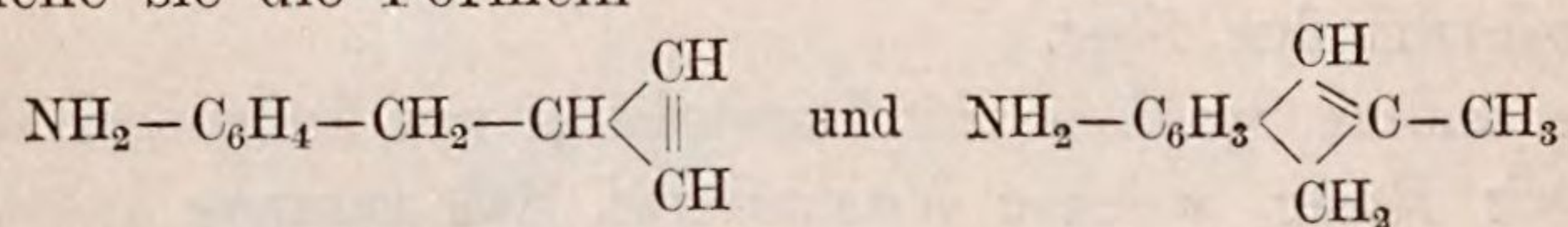
³⁾ Dieselben, Ann. 247, 146.

Roser und Haselhoff weisen, was schon Zincke gethan hatte, nochmals nach, daß das in der α -Stellung befindliche Halogenatom sehr reaktionstähig ist und sich vermittelst Natronlauge, Bromkalium, Jodkalium und Aminen leicht durch die Hydroxylgruppe, durch Brom, Jod und durch Aminreste ersetzen läßt. Durch Lösen von Benzylacetessigester in concentrirter Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser erhielt Roser¹⁾ die Methy lindencarbonsäure



Diese spaltet sich bei der Destillation mit Natronkalk in Kohlensäure und γ -Methy linden, eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 205 bis 206°, deren Geruch an den des Naphtalins erinnert. Das Methy linden läßt sich auffälligerweise auf keinem Wege in den gesättigten Kohlenwasserstoff überführen, während die Säure leicht durch Natriumamalgam reducierbar ist.

An diese Untersuchungen Rosers schliessen sich an die jüngsten Beobachtungen von W. v. Miller, daß α -alkylsubstituierte m-Nitrozimmtaldehyde bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine innere hydrolytische Condensation zu Indenderivaten erleiden. Aus m-Nitro- α -methylzimmtaldehyd hatten v. Miller und Kinkelin²⁾ eine sauerstofffreie Base $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ vom Schmelzpunkt 98° erhalten, für welche sie die Formeln



in Betracht zogen.³⁾ v. Miller und Rohde⁴⁾ haben jetzt nachgewiesen, daß die letztere die richtige ist, indem sie zunächst die Amidogruppe nach der Methode von Sandmeyer durch Chlor ersetzen und den gewonnenen Körper mit verdünnter Salpetersäure oxydierten. Sie erhielten so die 1,2,4-Chlorphtalsäure. Dieselben Forscher stellten dann aus dem m-Nitro- α -äthylzimmtaldehyd das Amidoäthylinden dar, während Munkert die Überführung des Nitroisopropylzimmtaldehydes in Amidoisopropylinden ausführte.

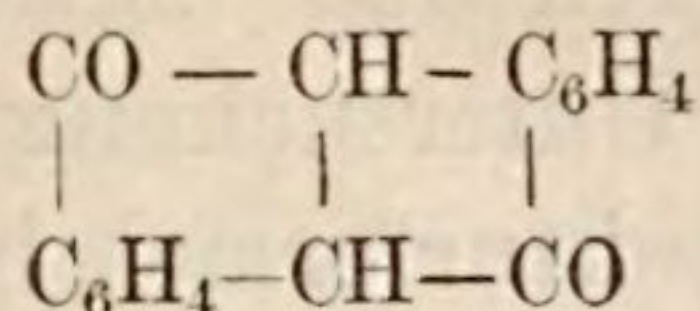
¹⁾ Ann. 247, 157.

²⁾ Ber. 19, 1248.

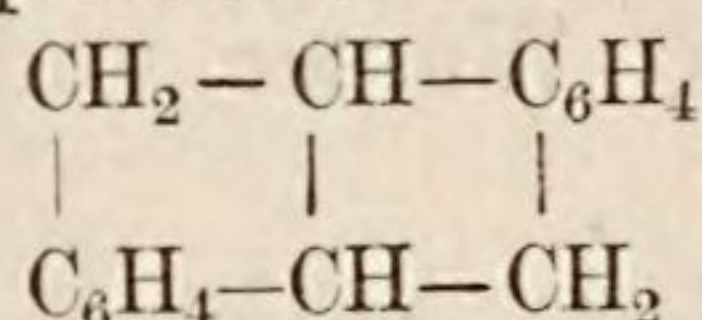
³⁾ Ber. 19, 1520.

⁴⁾ Ber. 22, 1830.

Im Anschluss an die Hydrindenderivate wollen wir noch das Diphensuccindon erwähnen, dessen Skelett als durch Verschweifung zweier Hydrindenskelette entstanden gedacht werden kann. Das Diphensuccindon



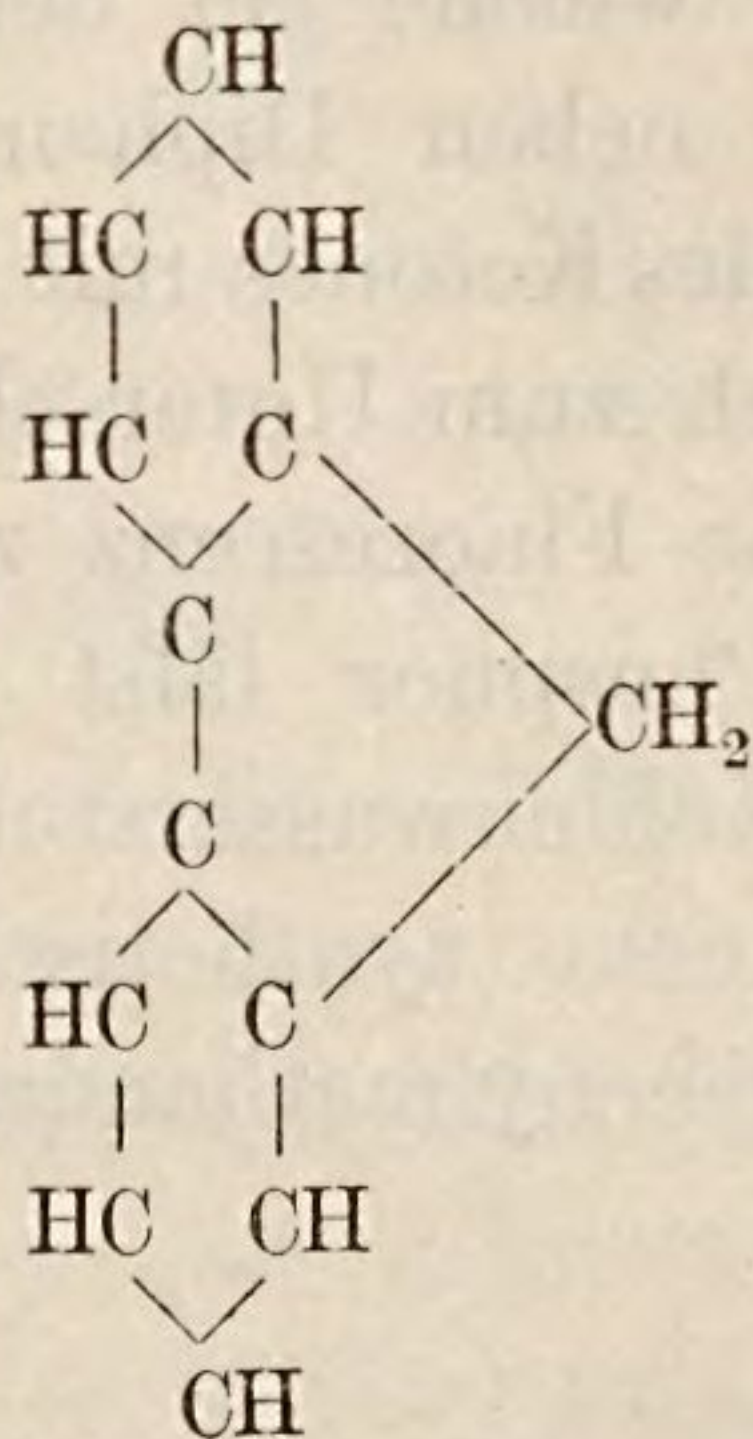
wurde schon von Reimer¹⁾ aus symmetrischer Diphenylbernsteinsäure durch Wasserentziehung mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt und von dem Entdecker Dibenzylidicarbonid genannt. Roser²⁾ wies nach, daß der Körper zwei Carbonylgruppen enthält, und gab ihm wegen seiner Darstellung aus Diphenylbernsteinsäure und seiner Beziehung zum Indenketon oder Indon die Bezeichnung Diphensuccindon. Durch Reduktion des Ketones mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, das Diphensuccinden



dargestellt, welches bei 100° schmelzende Nadelchen bildet und in Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Das Fluorenskelett.

Das Fluoren

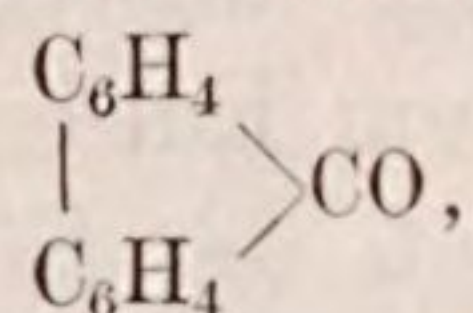


und seine Derivate sind von den Körpern, welche einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring besitzen, am längsten ihrer Constitution

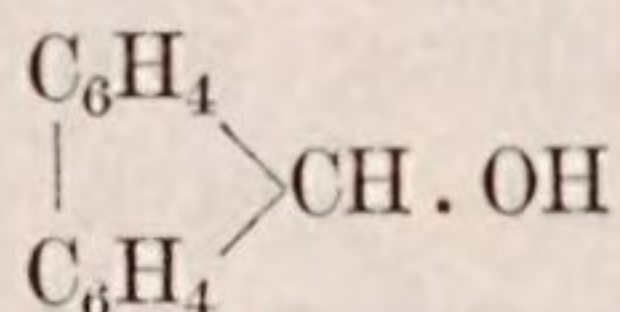
¹⁾ Ber. 14, 1806.

²⁾ Ann. 247, 152.

nach bekannt. Das Fluoren selbst wurde 1867 von Berthelot¹⁾ in den schweren Ölen des Steinkohlenteers aufgefunden und als ein violett fluorescierender, blätterig krystallinischer Körper, der bei 113° schmilzt und gegen 305° siedet, beschrieben. Barbier²⁾ unternahm die genauere Untersuchung des Fluorens und legte ihm die oben gegebene Strukturformel bei. Durch Oxydation erhielt er daraus ein Chinon und das auch inzwischen von Fittig und Ostermayer dargestellte Fluorenketon



welches durch Reduktion in den Fluorenalkohol



übergeht. Der Fluorenalkohol verliert bei dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (153°) Wasser und verwandelt sich in den Äther.

Ostermayer und Fittig³⁾ erhielten das Fluorenketon durch trockene Destillation der Diphensäure, welche sie aus dem von ihnen entdeckten Phenanthren mit Chromsäuregemisch bekommen hatten, mit Ätzkalk. Durch Schmelzen mit Ätzkali geht das Keton unter Spaltung des fünfgliedrigen Ringes in das Kaliumsalz der *o*-Phenylbenzoësäure über, welche bei dem Erhitzen des Calciumsalzes mit Calciumhydrat neben Diphenyl wieder Fluorenketon liefert.⁴⁾ Durch Erhitzen des Ketones mit Zinkstaub erhielt Fittig⁵⁾ das Fluoren, welches jedoch zum Unterschiede von dem aus Steinkohlenteer erhaltenen keine Fluoreszenz zeigte. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor läßt sich nach Graebe⁶⁾ das Keton ebenfalls in den Kohlenwasserstoff überführen. Derselbe Forscher fand auch eine neue synthetische Methode zur Bildung des Fluorens, indem er Diphenylmethandampf durch eine glühende Röhre leitete.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [4], 12, 222; Ann. Suppl. V, 371.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [5], 7, 479; Ber. 6, 1263; 7, 1648; 8, 829.

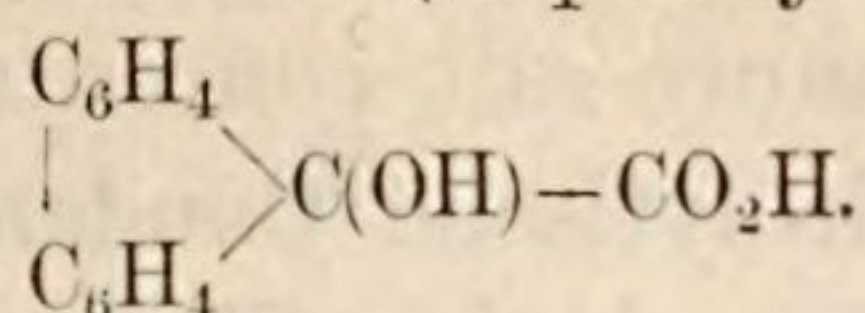
³⁾ Ber. 5, 935.

⁴⁾ Ber. 6, 167.

⁵⁾ Fittig, Ber. 6, 187; Fittig und Schmitz, Ann. 193, 134.

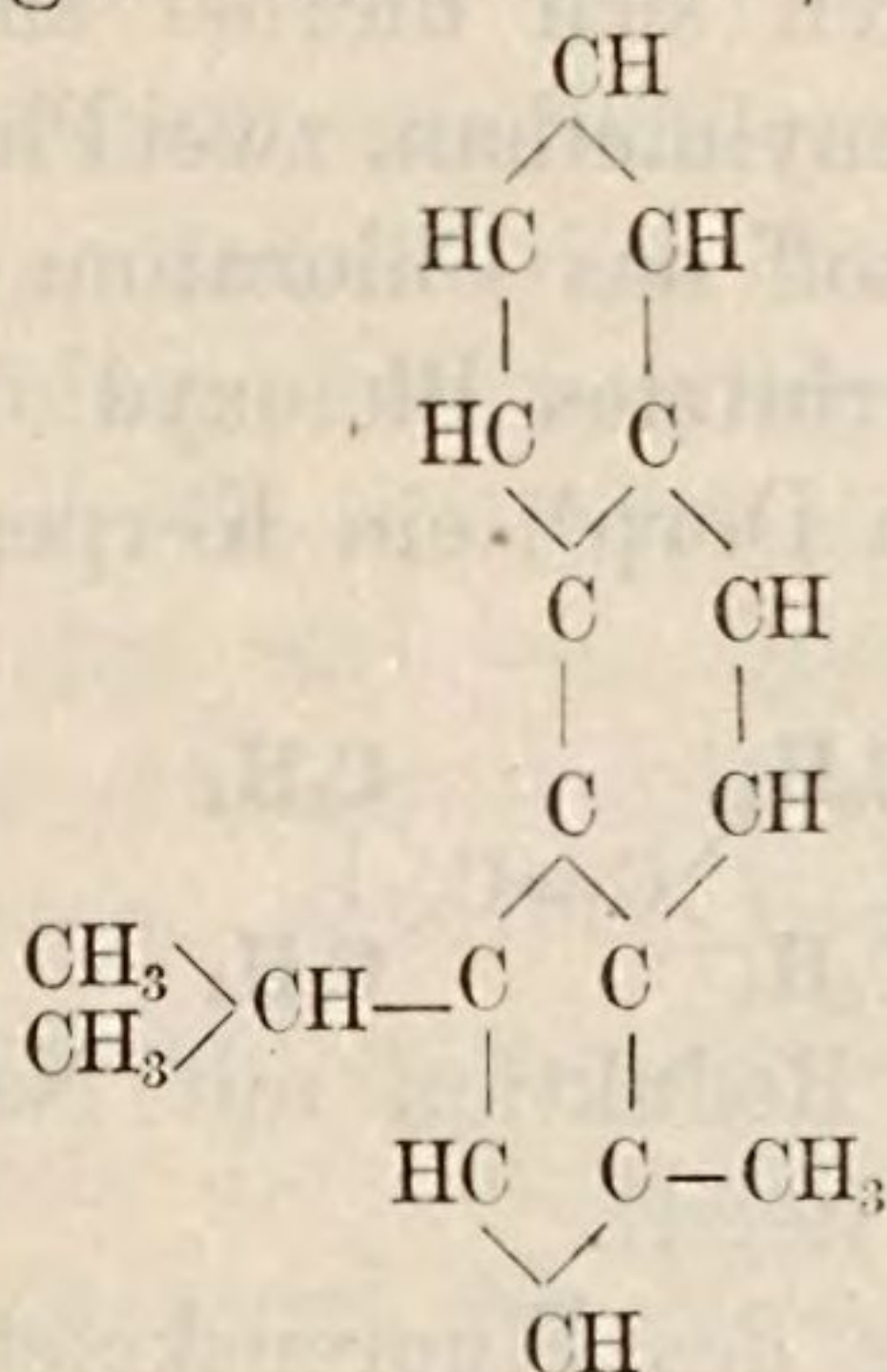
⁶⁾ Ber. 7, 1625.

Eine wunderbare Umwandlung erleidet Phenanthrenchinon durch Behandlung mit Alkalien. Friedländer¹⁾ stellte fest, daß sich Phenantrenchinon in kochender Natronlauge löst zu dem Salze der Oxyfluorencarbonsäure (Diphenylenglycolsäure)



Diese Reaktion ist das Analogon der von Zincke entdeckten Bildung von Inden- und Hydrindenderivaten aus β -Naphtochinonen. Die Säure spaltet bei dem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge Kohlensäure ab und liefert den Fluorenalkohol, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt sie Florenketon und bei der Reduktion mit Jodwasserstoff die Fluorencarbonsäure. Aus der letzteren läßt sich durch Destillation mit Natronkalk Fluoren darstellen. Diese Bildung von Fluorenderivaten aus Phenanthrenchinon erklärt auch die Beobachtung von Anschütz und Schultz²⁾, daß bei der trockenen Destillation von Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk Fluorenketon neben Fluoren und Fluorenalkohol entsteht.

Nachdem Bamberger und Hooker³⁾ die Constitution des Retens



als eines Phenanthrenderivates aufgeklärt haben, zeigen dieselben Forscher auch, daß sich aus Retenchinon ebenso, wie aus Phenanthrenchinon, Fluorenderivate darstellen lassen. Durch Behandlung des Retenchinones mit siedender Natronlauge entsteht z. B. eine Oxycarbonsäure, welche die Forscher Retenglycolsäure nennen,

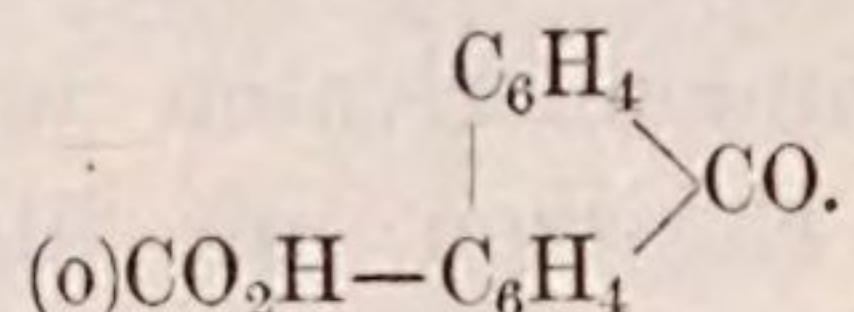
¹⁾ Ber. 10, 534.

²⁾ Ann. 196, 44.

³⁾ Ann. 229, 102.

durch Erhitzen des Retenchinones mit Bariumhydrat oder besser Bleioxyd das dem Fluorenketon entsprechende Retenketon.

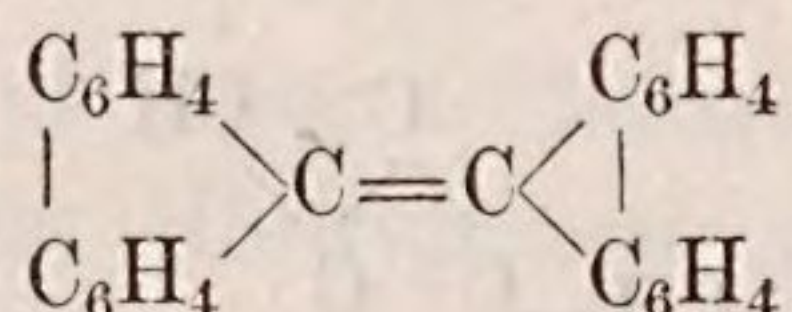
Eine andere Methode zur Darstellung von Fluorenderivaten fanden Graebe und Aubin.¹⁾ Durch mäßiges Erwärmen von Phenylbenzoësäure und Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der durch hydrolytische Condensation entstandenen Produkte mit Wasser erhielten sie das Fluorenketon und eine Fluorenketoncarbonsäure



Später wandte Roser, wie wir gesehen haben, diese hydrolytische Condensation zur Darstellung von Indenderivaten aus substituierten Zimmtsäuren an.

Um ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Fluoren durch aromatische Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen, kann man nach Hemilian²⁾ den Fluorenalkohol mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid condensieren. Auch durch Erhitzen von Triphenylchlormethan³⁾ erhält man ein phenylsubstituiertes Fluoren, das sog. Diphenylenphenylmethan. Wahrscheinlich condensieren sich hierbei zunächst, wie bei dem Einfluß der Hitze auf Diphenylmethan, zwei Phenylgruppen, während der freiwerdende Wasserstoff das Chloratom eliminiert.

Wird Fluoren über erhitztes Bleioxyd destilliert, so entsteht nach de la Harpe und van Dorp⁴⁾ ein Körper $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, dem wahrscheinlich die Constitution



zukommt und der durch Reduktion mit Natriumamalgam einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ liefert.

Durch Verschweißung des Fluorenskelettes mit dem Pentenringe oder auch durch eigentümliche Verschweißung zweier Indenskelette entsteht das Skelett eines Kohlenwasserstoffes, den Fittig und Gebhard⁵⁾ aus den am höchsten siedenden Ölen der Steinkohlen-

¹⁾ Ber. 20, 845; Ann. 247, 275.

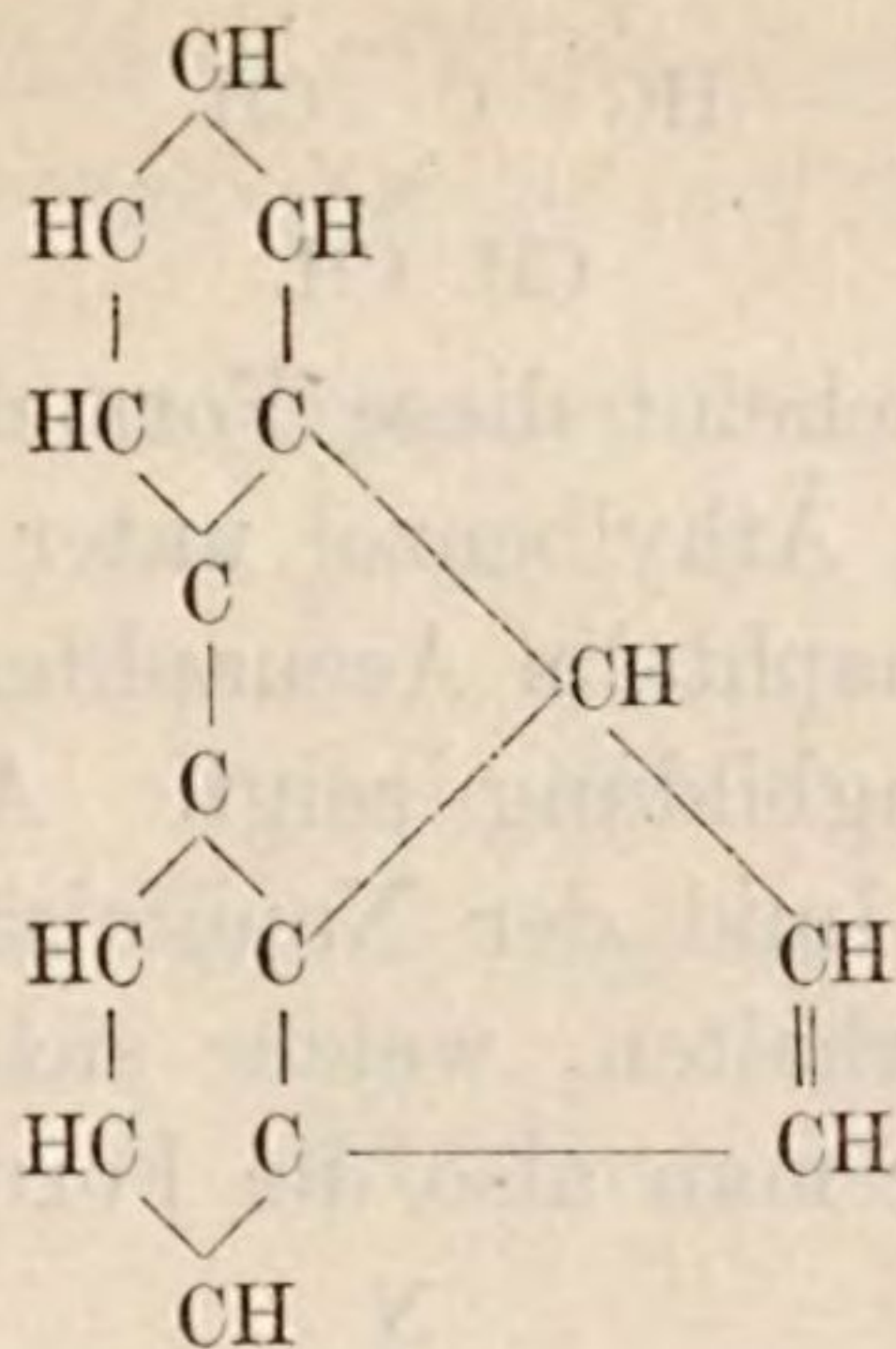
²⁾ Ber. 11, 202.

³⁾ Hemilian, Ber. 11, 837.

⁴⁾ Ber. 8, 1048.

⁵⁾ Ann. 193, 142; 200, 1.

destillation isolierten und der von Goldschmiedt¹⁾ auch in dem bei der Destillation von Quecksilbererzen gewonnenen Stuppfett entdeckt wurde. Fittig und Gebhard gaben diesem Kohlenwasserstoffe die Strukturformel



und den Namen Fluoranthen. Der Körper schmilzt bei 109°. Durch Oxydation giebt er eine Fluorenketoncarbonsäure, welche durch Erhitzen in Kohlensäure und Fluorenketon gespalten wird.

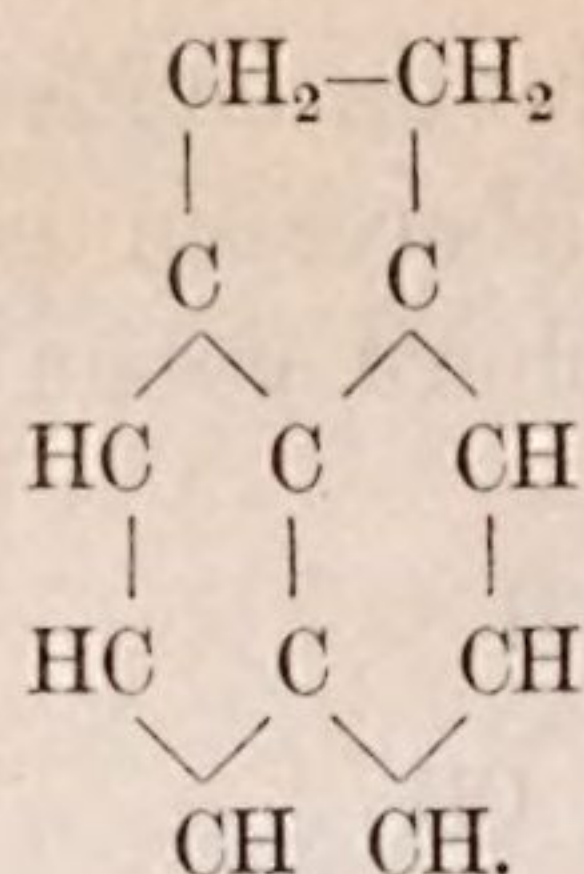
Das Acenaphten- und das Acenaphtylenskelett.

Ein Kohlenwasserstoff, der schon lange bekannt ist, in dem jedoch erst kürzlich ein fünfgliedriger Kohlenstoffring nachgewiesen wurde, ist das Acenaphten, welches 1867 von Berthelot²⁾ im Rohanthracen entdeckt und von ihm auch durch Einwirkung der Hitze auf Äthylnaphtalin oder auf ein Gemenge von Naphtalin und Äthylen oder Acetylen erhalten wurde. Berthelot schloß aus seinen synthetischen Resultaten, daß der Kohlenwasserstoff den Naphtylenrest und die Äthylengruppe enthalte. Bamberger und Philip³⁾ wiesen nun nach, daß die Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 215°, welche nach Ekstrand ein α_1 - α_1 -Derivat ist, sich in eine Naphtalindicarbonsäure überführen läßt, welche mit der durch Oxydation von Acenaphten erhaltenen Naphtalsäure identisch ist. Das Acenaphten ist also ebenfalls ein α_1 - α_1 -Derivat des Naphtalins und besitzt demnach die Formel

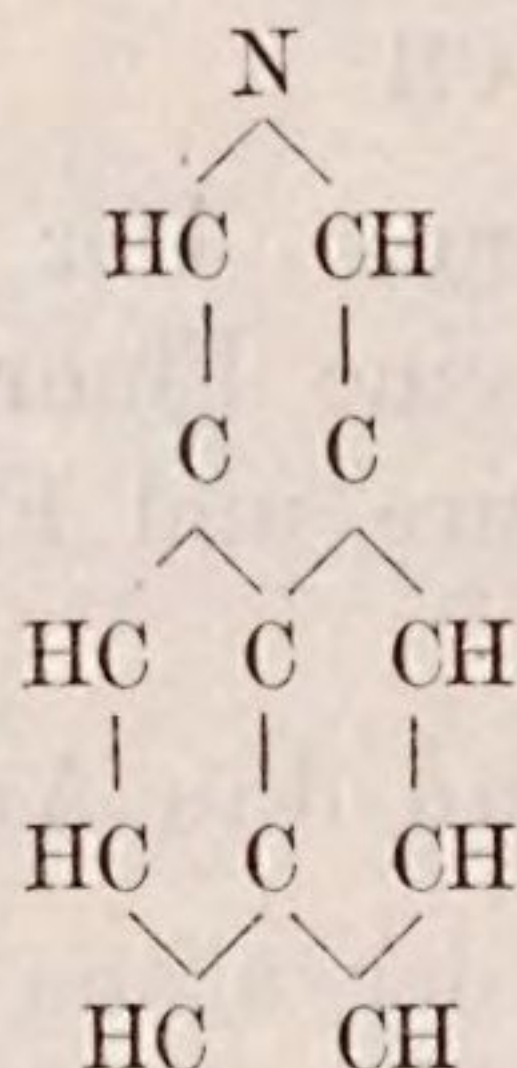
¹⁾ Ber. 10, 2022.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [4], 12, 226; Ann. Suppl. V, 372.

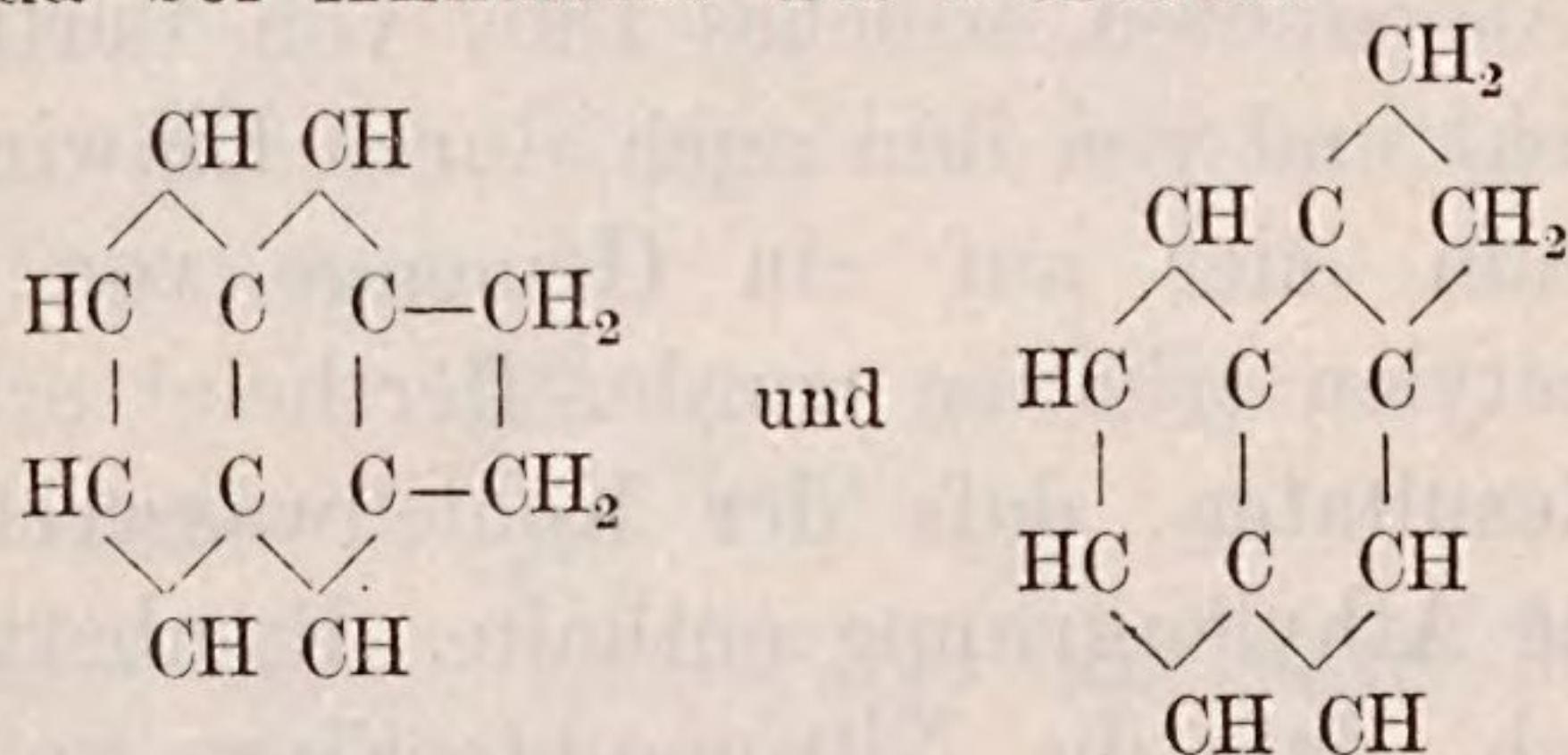
³⁾ Ber. 20, 237.



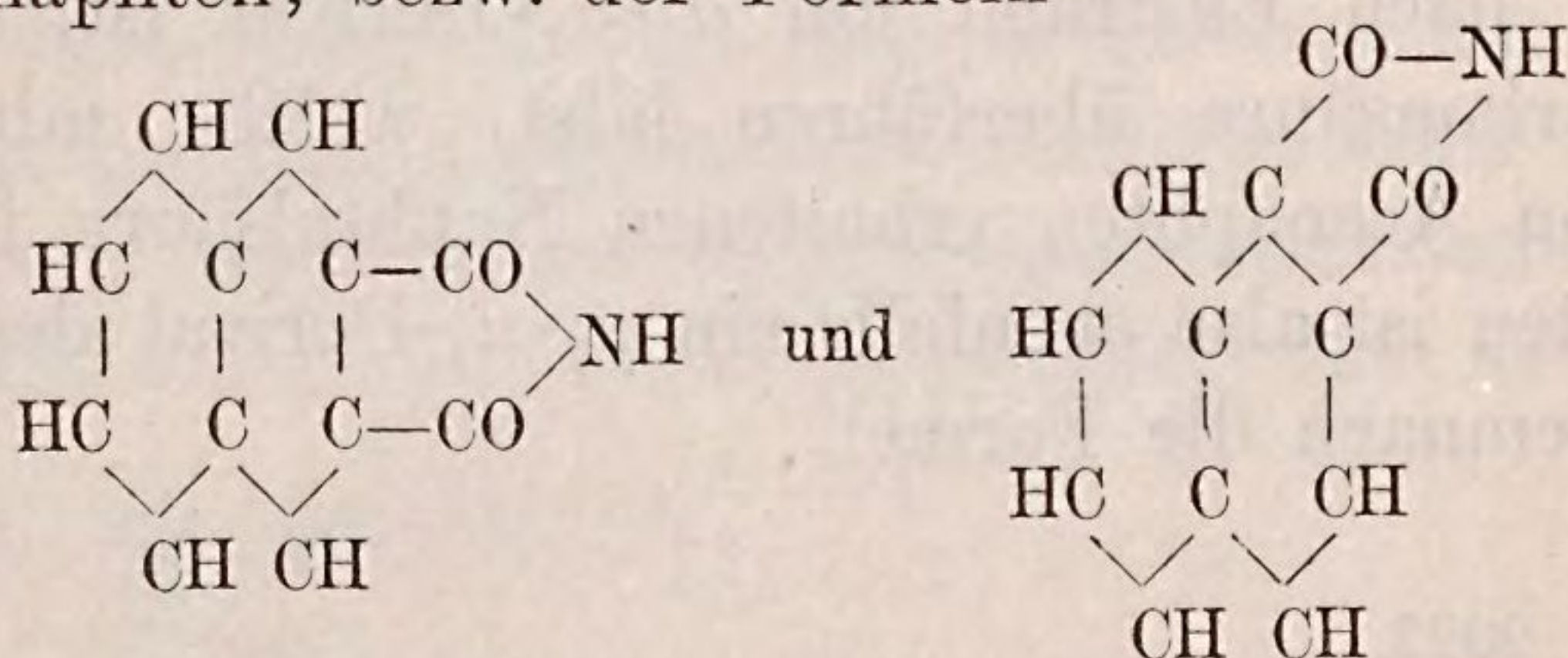
Auch Graebe¹⁾ erscheint diese Formel von vornherein als die wahrscheinlichste, weil Äthylbenzol unter denselben Bedingungen, unter denen aus Äthylnaphtalin Acenaphten entsteht, immer Styrol liefert, also keine Ringbildung zeigt. Außerdem haben Graebe und Veillon aus dem Imid der Naphtalsäure durch Erhitzen mit Zinkstaub eine Base erhalten, welche sich als ein Chinolinderivat charakterisiert, welcher man also die Formel



beilegen muß, da bei Annahme der Formeln



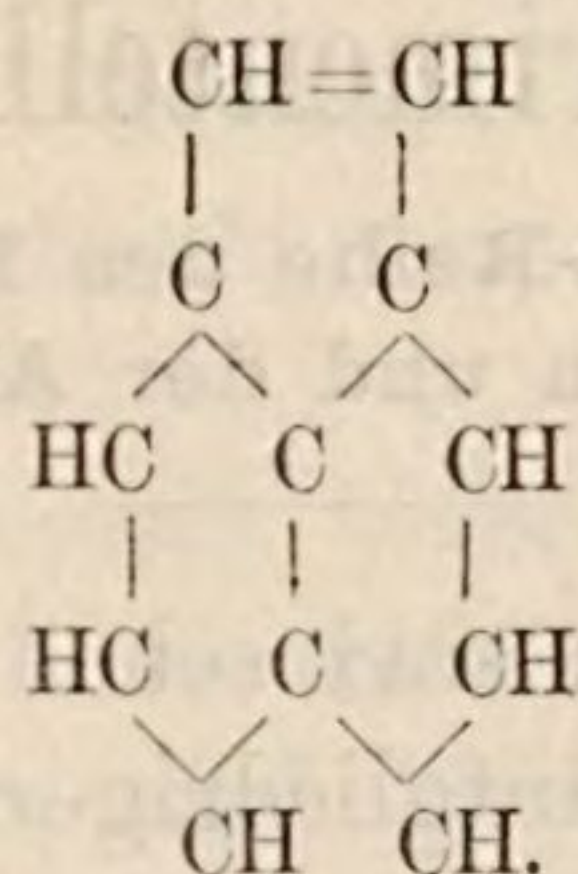
für das Acenaphten, bzw. der Formeln



¹⁾ Ber. 20, 657.

für das Naphtalimid die Bildung eines Chinolinderivates undenkbar ist. Daraus folgt, daß auch die Naphalsäure und das Acenaphten α_1 - α_1 -Derivate des Naphtalins sind.

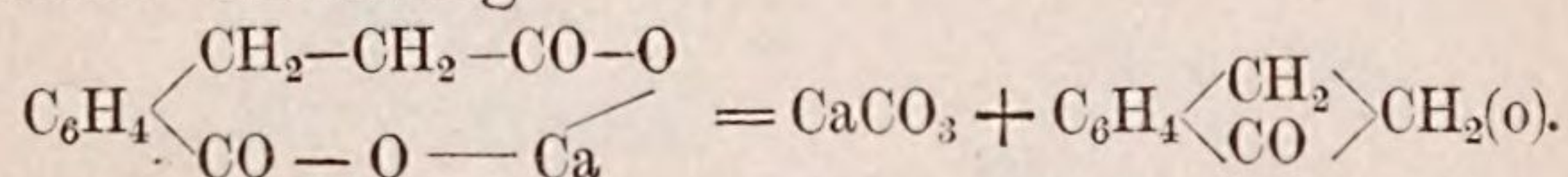
Das Acenaphtylen, welches bei dem Überleiten von Acenaphtendampf über erhitztes Bleioxyd gebildet wird und durch Reduktion wieder in Acenaphten übergeht, kann nur die diesem entsprechende Formel besitzen:



C. Experimenteller Teil.

Einige Körper aus der α -Reihe des Hydrindens: das Keton,
das Amin und der Alkohol.

Wie wir gesehen haben, sind schon viele Verbindungen, deren Constitutionsformel einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring aufweist, dargestellt, doch fehlen von den Abkömmlingen des Hydrindens noch gerade die einfachsten Repräsentanten. Von den Monosubstitutionsprodukten des Hydrindens ist uns bis jetzt nur die β -Hydrindencarbonsäure bekannt, während die Monoketo-, Monoxy- und Monamidoderivate noch nicht erforscht sind. Um von diesen wenigstens die der α -Reihe unserer Kenntnis zu erschließen, unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. J. Wislicenus, das Calciumsalz der Hydrozimmt-*o*-carbonsäure der trockenen Destillation zu unterwerfen, um dasselbe durch Abspaltung von Calciumcarbonat in das α -Keton des Hydrindens überzuführen gemäß folgender Gleichung:



Darstellung des Ausgangsmaterials.

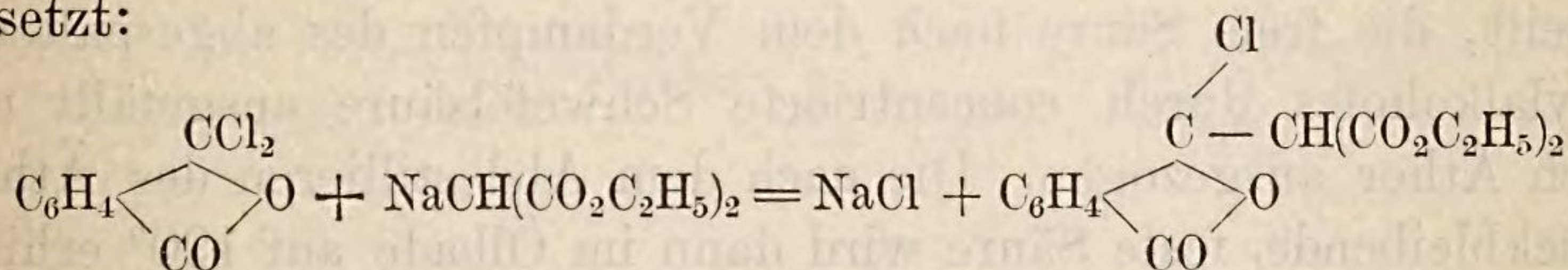
Die Hydrozimmt-*o*-carbonsäure wurde zuerst von S. Gabriel und A. Michael¹⁾ aus Phtallylessigsäure dargestellt. Diese wird in Natronlauge gelöst, das entstandene benzoylelessig-*o*-carbonsaure Natrium durch Natriumamalgam reducirt zu benzhydrylicarbonsaurem Natrium, welches beim Eindampfen mit Aetzkali Wasser abspaltet. Die durch Salzsäure ausgefüllte *o*-Zimmtcarbonsäure wird dann nochmals mit Natriumamalgam reducirt. Später erhielten Ehrlich und Benedikt²⁾ die *o*-Zimmtcarbonsäure aus β -Naphtol durch Oxy-

¹⁾ Ber. 10, 2204.

²⁾ Monatsh. für Chem. 1888, 9, 527—532.

dation mittelst Permanganats und Bamberger und Müller¹⁾ auf gleiche Weise aus Tetrahydro- β -naphtylamin die Hydrozimmtcarbonsäure. J. Wislicenus²⁾ stellte die Hydrozimmtcarbonsäure dar aus Phtalylmalonsäureester durch Reduktion, Verseifung und Kohlensäureabspaltung. Der von ihm angegebene Weg erschien als der zur Gewinnung im Großen am meisten geeignete. Das erforderliche Phtalylchlorid wurde nach den Angaben von Volkmann³⁾ aus Phtalsäureanhydrid durch sechstündiges Kochen am Rückflusskühler mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid bereitet.

In je 100 g Malonsäureester, welcher durch die fünf- bis sechsfache Menge absoluten Äthers verdünnt wird, trägt man 14,4 g Natrium in Drahtform ein und läßt die bald warm werdende Masse bis zum folgenden Tage am Rückflusskühler stehen. Den sich bildenden Brei von Natriummalonsäureester (entsprechend zwei Molekulan) giebt man portionenweise zu etwas mehr als 64 g (ein Molekul) Phtalylchlorid unter heftigem Umschütteln, so daß das letztere immer im Überschuss ist. Aus der dünnflüssig gewordenen Masse wird das sich ausscheidende Chlornatrium durch Wasser ausgezogen und der Äther abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Öle krystallisieren in den nächsten Tagen dicke, trikline Prismen von Phtalylmalonsäureester, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther den Fusionspunkt 74,5° zeigt und nach dem Schmelzen auf einem Uhrglase in zierlichen Aggregaten von der Gestalt der Seeanemonen mit kurzem, dickem Stiel erstarrt. Ich erhielt so aus 1500 g Malonsäureester und 975 g Phtalylchlorid 655 g einmal aus Äther umkrystallisierten Phtalylmalonsäureesters. Dieser schöne Körper bildet sich nach der Ansicht des Entdeckers wahrscheinlich, indem sich zuerst ein Molekul des Phtalylchlorides mit einem Molekul Natriummalonsäureester umsetzt:



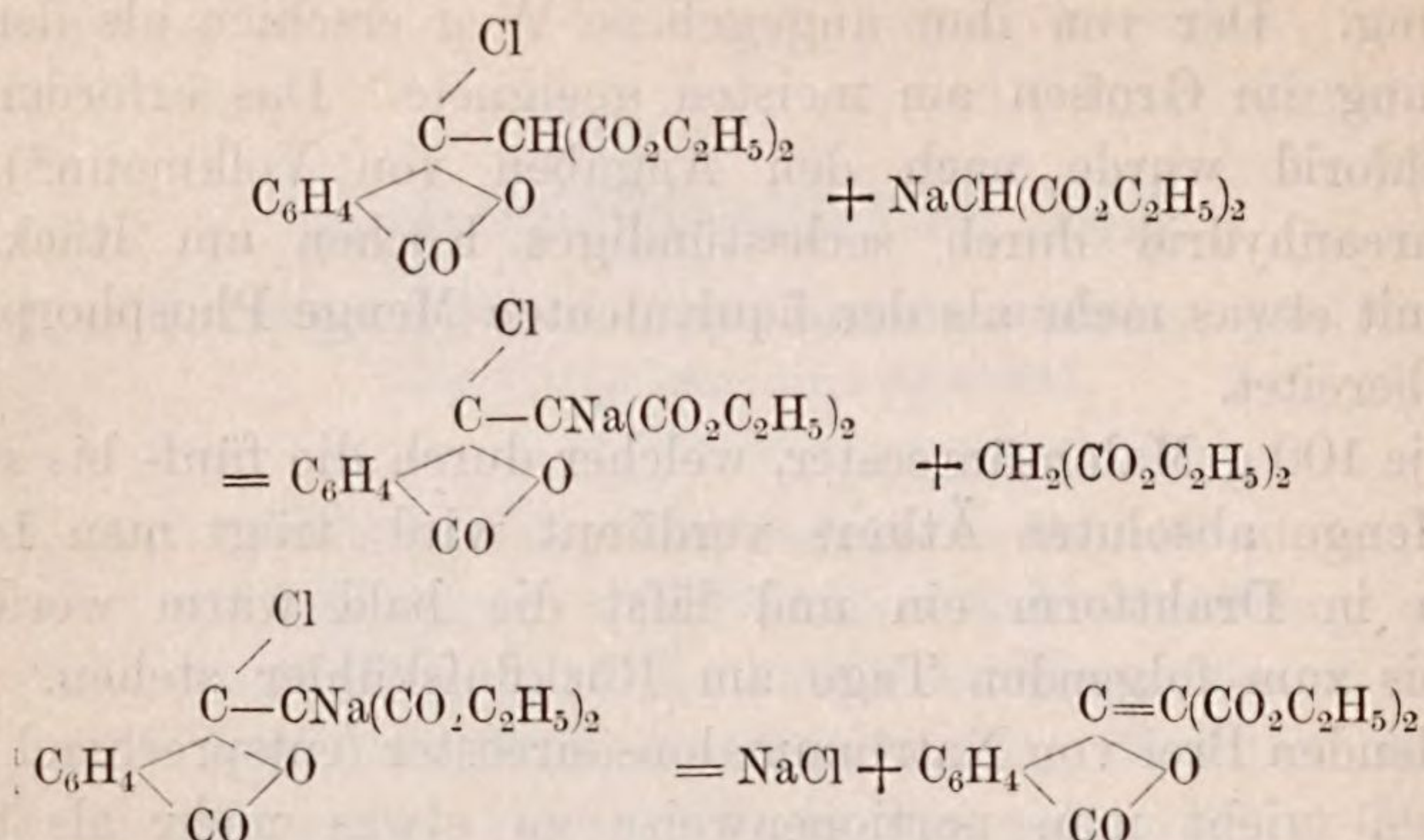
worauf ein zweites Molekul Natriummalonsäureester an den phtalyl-

¹⁾ Ber. 21, 1119.

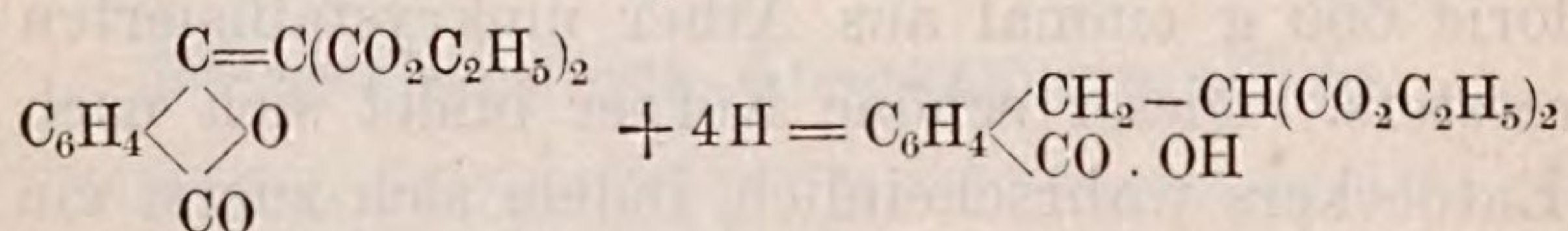
²⁾ Ann. 242, 23 u. ff.

³⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1888.

monochlorürsubstituierten und dadurch negativer gewordenen Ester sein Natriumatom unter Regenerierung von Malonsäureester abgibt, so daß jetzt unter Austritt von Chlornatrium die Bildung von Phtalylmalonsäureester erfolgen kann:



Der Phtalylmalonsäureester wird nun durch Zinkstaub und Eisessig reduciert, indem man denselben in der zwanzigfachen Menge Eisessig löst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich Zinkstaub einträgt, bis eine Probe, durch Wasser verdünnt, nach längerem Stehen feine Nadeln ausscheidet. Alsdann fügt man zu der ganzen Masse das doppelte Quantum heißen Wassers und filtrirt vom rückständigen Zinkstaub ab. Bei dem Abkühlen scheidet sich ein verfilztes Magma von haardünnen Nadeln aus, es ist dieses Benzylmalonsäureester-*o*-carbonsäure, welche, aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bei 86° schmilzt:



Diese Estersäure wird durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge verseift, die freie Säure nach dem Verdampfen des abgespaltenen Äthylalkoholes durch concentrirte Schwefelsäure ausgefällt und durch Äther ausgezogen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, feste Säure wird dann im Ölbade auf 190° erhitzt, wobei sie unter starkem Aufblähen ein Molekul Kohlensäure abspaltet und so Hydrozimmt-*o*-carbonsäure bildet, welche durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wird und alsdann den Schmelzpunkt 165,5 bis 166° besitzt.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phtalylmalonsäureester erhält man noch eine beträchtliche Menge Phtalyldimalonsäureester, wenn man das von dem ersteren abgezogene Öl durch Abblafen mit Wasserdampf von dem regenerierten Malonsäureester und etwas Essigester, welcher sich offenbar durch teilweise Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus dem Malonsäureester gebildet hat, befreit, mit Sodalösung wäscht und durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zum Erstarren bringt. Nach etwa dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 48,5°.

Ein mit dem Phtaloxylimalonsäureester von J. Wislicenus isomerer Körper.

Aus den Mutterlaugen vom Phtalyldimalonsäureester schied sich nach wochenlangem Stehen eine geringe Menge feiner Nadeln aus, welche abgesogen und aus Alkohol und nachher aus Äther umkrystallisiert wurden. Der Körper scheidet sich aus dem ersteren Lösungsmittel in Form dünner Blättchen, aus dem anderen in länglichen Tafeln oder Prismen aus, welche bei 106 bis 106,5° schmelzen.

Analyse:

0,1596 g Substanz gaben 0,3562 g CO₂ und 0,0842 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet

für C₂₂H₂₄O₉:

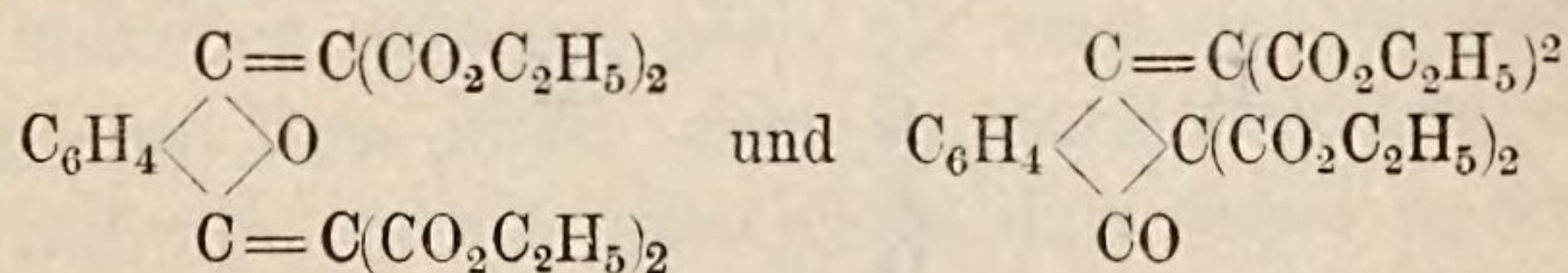
C 60,85

61,11

H 5,86

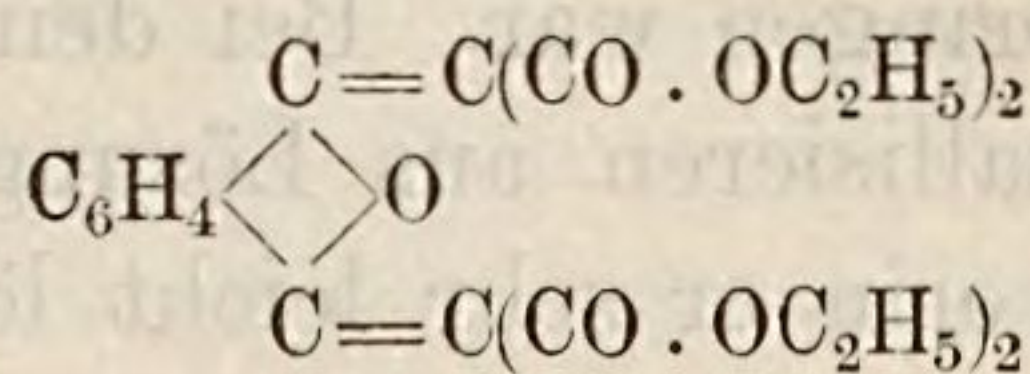
5,53.

Die empirische Formel C₂₂H₂₄O₉ entspricht dem Phtaloxylimalonsäureester von Herrn Professor Dr. Wislicenus, für welchen die Strukturformeln



möglich sind, von denen der Entdecker der letzteren, unsymmetrischen, welche ein Hydrindenderivat bezeichnet, den Vorzug giebt, weil der Phtaloxylimalonsäureester bei dem Lösen in Kalilauge nur ein Molekul Kaliumhydroxyd aufnimmt.

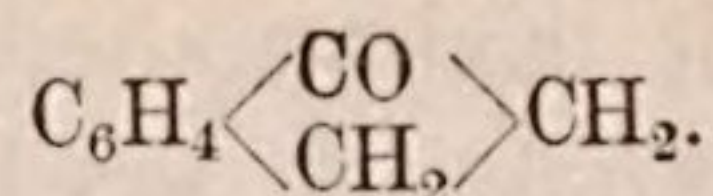
Betrachten wir jedoch diese Strukturformel im Lichte der Tetraëdertheorie, so muß die Existenz einer solchen Bindung sehr fragwürdig wenn nicht unmöglich erscheinen. In dem Systeme von Tetraëdern, welches den Tetramethylenring versinnbildlicht, sind in der Gleichgewichtslage die Ecken zweier einander gegenüberliegenden Tetraëder, welche hier mit dem Phenylen verbunden werden sollen, um mehr als eine Randkante weiter von einander entfernt, als die correspondierenden Ecken eines Doppelsystemes mit doppelter Bindung¹⁾ und um etwa drei Viertel einer Randkante weiter als diejenigen eines Doppelsystemes mit einfacher Bindung. Man erkennt, eine wie große Spannung durch die Annäherung der gedachten Tetraëderecken im Tetramethylenringe an diejenigen des Benzolringes erzeugt werden würde; die Axen jener Ecken, welche unter einem Winkel von $70^{\circ} 31' 40''$ gegeneinander geneigt sind, sollten möglichst bis zu einem Winkel von 60° (die Anziehungsrichtungen der beiden Valenzen im Phenylen bilden durchschnittlich einen Winkel von 60° miteinander) aus ihrer Lage gebracht werden. Auch wenn wir nicht berücksichtigen, daß der Raum zwischen zwei anderen, nach der Vereinigung mit dem Phenylen noch weiter von einander entfernten Tetraëderecken durch ein einziges Sauerstoffatom auszufüllen ist, wird diese Betrachtung genügen, uns von der Unhaltbarkeit der scheinbar am nächsten liegenden Strukturformel zu überzeugen. Wenn überhaupt dem neuen Körper eine ähnliche Constitution wie dem Phtaloxylidimalonsäureester zukommt, so ist nur noch die Formel



in Betracht zu ziehen. Da nach dieser die Malonsäureesterreste weiter von einander entfernt sind, als nach der unsymmetrischen, so kann der eine Rest nicht mehr so stark vermöge seiner negativen Natur auf den anderen einwirken, daß dieser unter Auflösung der doppelten Bindung ein Atom Natrium aufzunehmen vermag.

¹⁾ Wenn wir die Doppelsysteme mit doppelter Bindung ebenfalls aus regulären Tetraëdern konstruieren, was jedoch, wie oben dargelegt wurde, nicht statthaft ist, so beträgt jene Differenz gerade die Länge einer Tetraëderrandkante.

α -Hydrindenketon.

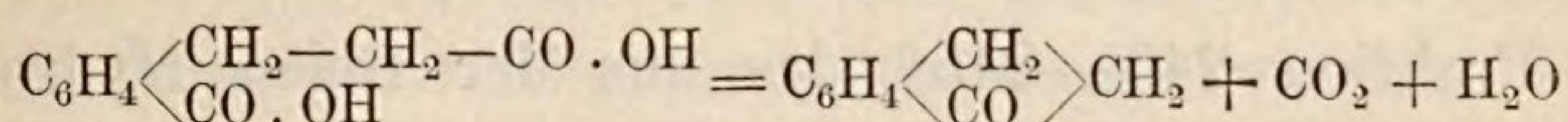


Um aus der Hydrozimmtcarbonsäure das α -Hydrindenketon zu gewinnen, wurde zuerst das Calciumsalz dargestellt. Da die Lösung der Säure in Ammoniak oder einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Natronlauge mit Chlorcalcium keinen Niederschlag giebt, das Calciumsalz also in Wasser löslich ist, wurden 3 g Hydrozimmtcarbonsäure in heißem Wasser gelöst, gebrannter Kalk bis zur basischen Reaktion zugesetzt, und nach kurzem Kochen Kohlensäure in die Masse eingeleitet. Alsdann wurde die Lösung abfiltriert und der Rückstand noch einige Male mit kochendem Wasser ausgezogen, bis er bei dem Erhitzen auf dem Platinblech keine organische Substanz mehr erkennen liefs. Durch Eindampfen der Lösung wurden $2\frac{1}{2}$ g hydrozimmtcarbonsaures Calcium gewonnen. Ein anderes Mal wurden zur Darstellung des letzteren 10 g der Säure mit 5 g kohlensaurem Calcium in Wasser gemengt, das Gemisch erwärmt, wobei die Kohlensäure entwich, filtriert, und der Rückstand noch sechs mal mit heißem Wasser ausgezogen. Die eingedampfte Lösung lieferte 12 g des Calciumsalzes, eine quantitative Ausbeute.

Das erhaltene hydrozimmtcarbonsaure Calcium wurde nun der trockenen Destillation unterworfen. Es ging ein Öl über, welches zuweilen erstarrte, oft aber auch Monate lang flüssig blieb und erst durch Impfung mit einer geringen Menge des erstarrten Produktes zur Krystallisation zu bringen war. Bei den Versuchen, den neuen Körper durch Umkrystallisieren aus Lösungen zu reinigen, blieb er sowohl aus Äther, worin er sehr leicht löslich ist, wie aus den übrigen organischen Lösungsmitteln in kleinen Öltröpfchen zurück, die erst nach dem völligen Verdunsten der Lösungsmittel sich vereinigen und krystallinisch erstarren. Im Fraktionskölbchen erhitzt, ging die Hauptmenge zwischen 237 und 247° und bei nochmaliger Destillation zwischen 237 bis 240° über. Am folgenden Tage war das Destillat fest geworden, schmolz jedoch, in ein weites Schmelzröhrchen gebracht, sehr unrein, bis es bei 37° vollkommen flüssig war.

Da ich wahrgenommen hatte, daß beim Erhitzen der reinen Hydrozimmtcarbonsäure derselbe aromatische Geruch auftritt, der dem neuen Körper, dem vermutlichen Keton, eigen ist, so wurden

nach einem Vorversuche 10,7295 g Hydrozimmtcarbonsäure im Bleibade erhitzt. Bei 280° begann die Abspaltung von Kohlensäure, während Wasser und ein Öl destillierte. In dem Kölbchen blieb ein nicht unbeträchtlicher Rückstand. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäure getrocknet und vermittelst Natronkalkes aufgefangen und gewogen. Ihr Gewicht betrug 1,9032 g. Nach der Gleichung



sollte man 2,4336 g Kohlensäure erhalten. Erst später constatierte ich, daß auch unzersetzte Hydrozimmtcarbonsäure übergerissen wird, und fand so die Erklärung für jene Differenz an Kohlensäure. Das übergegangene Öl wurde destilliert, und der von 237 bis 247° übergehende Teil besonders aufgefangen. Derselbe hatte den Geruch des aus dem Calciumsalz der Hydrozimmtcarbonsäure gewonnenen Körpers und erstarrte ebenso wie dieser zu einer krystallinischen Masse, welche bei 36° vollständig geschmolzen war.

Die Ausbeute des Hydrindenketones — denn ein solches ist der neue Körper, wie weiter unten nachgewiesen wird — aus der freien Hydrozimmtcarbonsäure ist eine bessere zu nennen, als diejenige aus dem Calciumsalz. Während nämlich 20 g der freien Säure 14 g rohes Keton gaben, wurden aus der gleichen Menge Säure, welche durch 10 g kohlensaures Calcium in das Calciumsalz verwandelt war, nur 6,8 g rohes Keton erhalten. Das letztere liefs beim Lösen in absolutem Alkohol eine geringe Menge (0,025 g) goldgelber Nadelchen zurück, welche bei ungefähr 290° im Schmelzröhrchen sich bräunten und bei 300° noch nicht geschmolzen waren. Dieselben sind unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol. Leider genügte die Menge nicht, um eine Elementaranalyse anzustellen. Bei der trockenen Destillation der freien Hydrozimmtcarbonsäure entsteht dieser Körper nicht. Dagegen blieb bei dem Lösen des erstarrten Destillates in wenig absolutem Alkohol eine schwerer lösliche, weißse Substanz zurück, welche nach zweimaligem Waschen mit Alkohol den Schmelzpunkt 163° besafs und sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auflöste. Es ist dieses also bei der Destillation mitgerissene Hydrozimmtcarbonsäure. Wenn man die trockene Destillation langsam zu Ende führt, so bleibt das Destillat gewöhnlich flüssig und enthält weniger Hydrozimmtcarbonsäure.

Es wurde nun zu der Analyse des neu erhaltenen Körpers geschritten. Die Fraktion 237—240° des aus dem Calciumsalz gewonnenen Produktes ergab:

0,2041 g Substanz gaben 0,6034 g CO₂ und 0,1140 g H₂O.

Gefunden:

C 80,63

H 6,21.

Die Fraktion 240—245° des aus der freien Hydrozimmtcarbonsäure erhaltenen Produktes gab:

0,2797 g Substanz gaben 0,8301 g CO₂ und 0,1600 g H₂O.

Gefunden:

C 80,95

H 6,36.

Da dem vermutlich vorliegenden Körper von der Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ 81,82% Kohlenstoff und 6,06% Wasserstoff entsprechen, so suchte ich die Substanz durch Destillation im Vacuum weiter zu reinigen. Bei dem Erhitzen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck erleidet nämlich das Keton offenbar eine teilweise Zersetzung, indem jedesmal bei dieser Operation eine geringe Menge Wasser auftritt, während ein nicht unbeträchtlicher Rückstand bleibt. Ich fraktionierte also die Substanz von dem Siedepunkte 240—245° im Vacuum bei 13 mm Quecksilberdruck und fing nur das zweite und dritte Viertel (111 bis 116°) zur Analyse auf. Letztere ergab:

0,2928 g Substanz gaben 0,8764 g CO₂ und 0,1636 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet für C₉H₈O:

C 81,62

81,82

H 6,21

6,06.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 37°.

Als bequemere Reinigungsmethode ergab sich die Übertreibung mit Wasserdampf, wobei etwa ein Drittel des aus freier Hydrozimmtcarbonsäure dargestellten Rohproduktes als unveränderte Hydrozimmtcarbonsäure zurückbleibt und auskrystallisiert. Letztere wurde durch den Schmelzpunkt, sowie dadurch, daß sie bei der trockenen Destillation ein Öl lieferte, welches den aromatischen, jasminartigen Geruch des Ketones besaß und durch Impfung mit einem Ketonkrystalle erstarrte, als solche charakterisiert. Das Keton ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und kann ent-

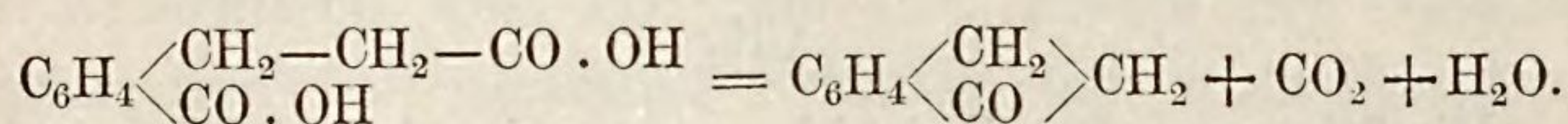
weder durch Äther aus dem überdestillierten Wasser extrahiert oder durch Impfung zur Krystallisation gebracht und abfiltriert werden. Ist kein Krystall zur Hand, so erreicht man die Krystallisation auch durch kräftiges Umschütteln und Stehenlassen; einmal schied sich das Keton beim Übertreiben mit Wasserdampf schon im Kühler als ein aus feinen Nadeln bestehendes Magma ab. Die Hauptmenge des Ketones sammelt sich übrigens als Öl unter dem Wasser an und bildet nach der Krystallisation schwach schwefelgelb gefärbte Klumpen, nur wenig von dem Körper ist anfangs im Wasser suspendiert und scheidet sich aus demselben in feinen, weißen Nadeln aus. Das auf diese Art gereinigte Hydrindenketon zeigt nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 40 bis 41°.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

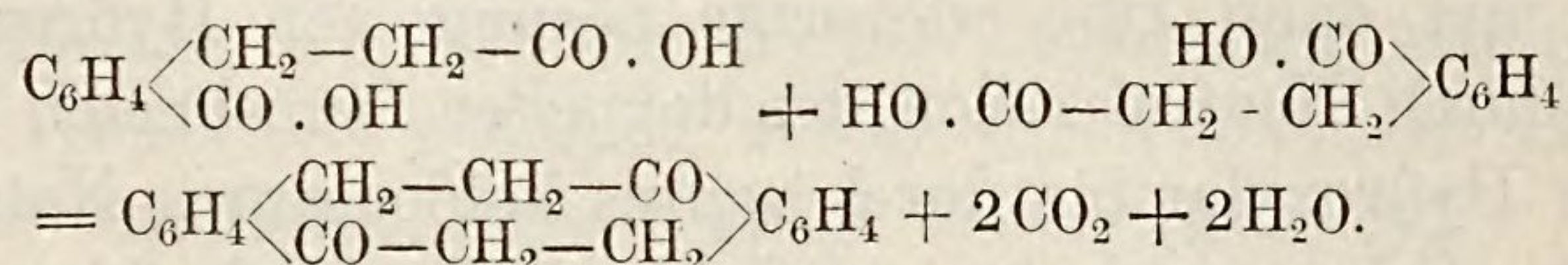
- I. 0,2018 g Substanz gaben 0,6034 g CO₂ und 0,1173 g H₂O.
 II. 0,1995 g Substanz gaben 0,5962 g CO₂ und 0,1126 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₈ O:	I	II
C	81,82	81,55	81,47
H	6,06	6,46	6,27.

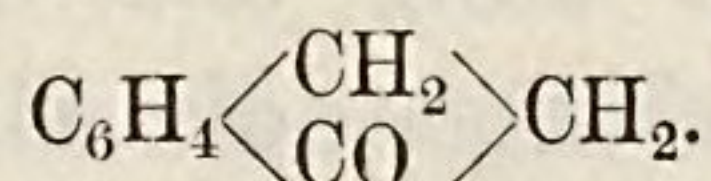
Was die Bildungsweise des neuen Körpers aus der Hydrozimmtcarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser betrifft, so kann diese nur nach der folgenden Gleichung stattfinden:



Denkbar wäre noch, daß eine Condensation zweier Moleküle stattfindet:



Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode bestätigte jedoch die Formel des Hydrindenketones



Molekulargewichtsbestimmung:

Lösungsmittel: Eisessig vom Gefrierpunkt 16,32°.

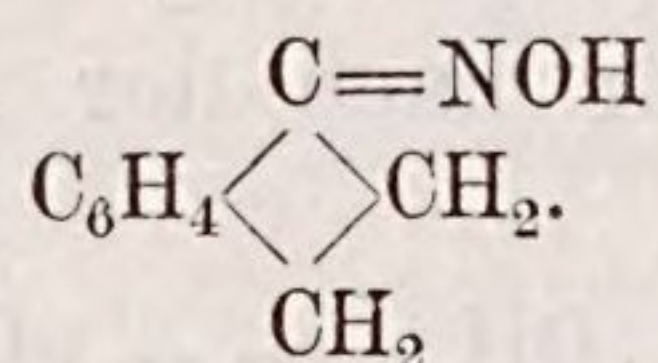
Prozentgehalt auf 100 Eisessig:	Temperatur- erniedrigung:	Molekular- gewicht:	Normal- wert:
1,527 %	0,450°	132	132.

Durch Natronlauge und verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird das α -Hydrindenketon nicht verändert, auch bleibt es in verdünnter Salpetersäure unverändert, sofern man letztere in der Kälte einwirken läßt; in der Wärme wird es oxydiert. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Gelb- bis Brauntärbung gelöst und durch Wasser wieder ölig ausgefällt. Da es auch bei gewöhnlicher Temperatur schwach flüchtig ist, so färbt es auch die Schwefelsäure im Exsiccator rot.

Das Hydrindenketon vom Schmelzpunkte $40-41^{\circ}$ besitzt bei 42° das specifische Gewicht 1,099, im überkalteten Zustande bei 39° 1,102, bei 34° 1,106. Es destillirt unter teilweiser Zersetzung zwischen 241 und 242° bei 739 mm Barometerstand. Von 10 g gingen bei dieser Temperatur etwa 8 g über, alsdann stieg das Thermometer schnell bis 247° , worauf Zersetzung unter Entwicklung von gelben Nebeln auftrat.

Zum Nachweise, daß wirklich ein Keton vorliegt, habe ich das Hydroxylamin- und das Phenylhydrazinderivat dargestellt, welche im Folgenden beschrieben werden, und um die Constitution des Körpers als Orthoderivat des Benzols festzustellen, habe ich denselben oxydiert.

α -Hydrindenketoxim.



Zur Einführung der Oximidogruppe in das α -Hydrindenketon wird dieses in der fünffachen Menge neunziggrädigen Alkohols gelöst und dann eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, bereitet durch Neutralisation der doppelten berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins durch saures kohlensaures Natrium, hinzugesetzt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich feine Nadeln von dem Ketoxim aus. Man läßt die Masse noch vierundzwanzig Stunden stehen und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, worin sich das Ketoxim löst, während die Hauptmenge des gebildeten Chlornatriums ungelöst bleibt und abfiltrirt werden kann. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser und destillirt den größten Teil des Alkoholes ab, worauf sich das Hydrindenketoxim bei dem Erkalten in Nadeln ausscheidet, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem stark verdünnten Alkohol den sich nicht

mehr ändernden Schmelzpunkt 144—144,5° besitzen. Die Ausbeute beträgt etwa 90 bis 95 Prozent von dem angewandten Keton.

Statt des alkalischen läßt sich auch salzsaures Hydroxylamin anwenden, mit welchem man die Lösung des Hydrindenketones in der fünffachen Menge neunzigprozentigen Alkohols am Rückflußkühler erwärmt, bis der Geruch des Ketones verschwunden ist, was etwa zwei Stunden dauert. Alsdann wird Wasser hinzugefügt und der Alkohol zum Teil abgedampft, worauf das Ketoxim auskrystallisiert.

Analysen:

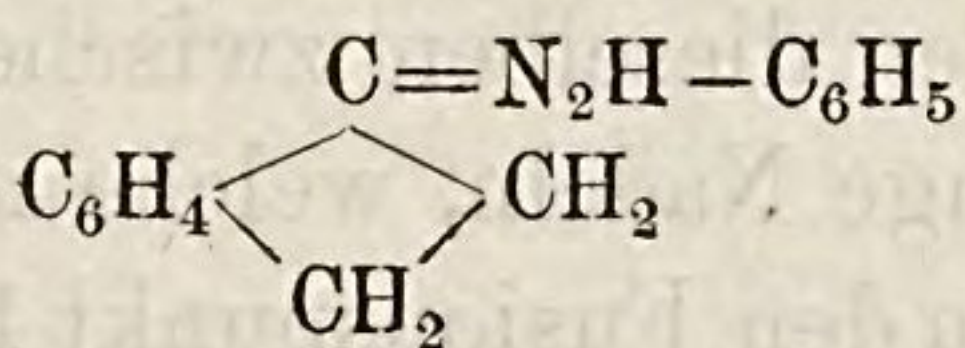
- I. 0,3068 g Substanz gaben 0,8240 g CO₂ und 0,1777 g H₂O.
 II. 0,2975 g Substanz gaben 24,9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 757 mm Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₉ ON:	I	II
C	73,47	73,24	—
H	6,12	6,44	—
N	9,52	—	9,63.

Das α-Hydrindenketoxim ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Trotzdem es erst bei 144° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen verkohlt, sublimiert es doch schon unter seinem Schmelzpunkte. 0,3 g Substanz hatten bei zweistündigem Erhitzen auf 115° um die Hälfte des Gewichtes abgenommen, und bei weiterem Erhitzen der verbleibenden 0,15 g im Dampftrockenkasten war nach fünf Stunden eine Abnahme von 0,048 g zu verzeichnen. Hieraus erklärt es sich wohl, daß bei dem Abdestillieren des Alkohols aus der Oximlösung eine geringe Menge des Oximes mit übergeht, welche bei Wasserzusatz zu dem Destillat und vorsichtigem Eindampfen auskrystallisiert.

Von Alkalien, jedoch nicht von Ammoniak, wird das α-Hydrindenketoxim aufgenommen und durch Salzsäure wieder ausgefällt.

α-Hydrindenketon-phenylhydrazin.



1 g α-Hydrindenketon wird in Alkohol aufgenommen und die wässrige Lösung von 1,5 g salzsaurem Phenylhydrazin mit 2 g

krystallisiertem essigsaurem Natrium hinzugefügt. Je nach der Menge des vorhandenen Alkohols scheidet sich die Phenylhydrazinverbindung entweder als Öl, welches sofort erstarrt, oder in gelblichen Nadeln aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird sie weiß und besitzt nach dem Trocknen in dem auf 60° erwärmten Luftbade, wobei sie eine rötliche bis rotbraune Farbe annimmt, oder im Exsiccator den Schmelzpunkt 130—131°. Ich erhielt aus einem Gramm Hydrindenketon ein Gramm der gereinigten Verbindung. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Bei eintägigem Stehen an der Luft färbt sie sich rosa. Analysen:

- I. 0,1711 g Substanz gaben 0,5071 g CO₂ und 0,1038 g H₂O.
 II. 0,1534 g Substanz gaben 0,4555 g CO₂ und 0,0899 g H₂O.
 III. 0,2213 g Substanz gaben 24,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 743 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ :	Gefunden:		
		I	II	III
C	81,08	80,83	80,98	—
H	6,31	6,74	6,51	—
N	12,61	—	—	12,58.

Oxydation des α-Hydrindenketones mit verdünnter Salpetersäure.

Das Keton wird mit der achtfachen Menge verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die entstandene Lösung von etwas Harz abfiltriert und nebst einer Schale voll Natronkalk zur Trockne in den Exsiccator gestellt. Der Rückstand wird bei dem Umkrystallisieren aus Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln stets in gelb gefärbten, schlecht ausgebildeten Krystallen erhalten, welche keine brauchbaren Analysenresultate geben. Wenn man jedoch die wässrige Lösung eine Zeit lang mit Blutkohle kocht, so entfärbt sie sich, und es krystallisieren bei dem Erkalten glasglänzende Blättchen aus, welche bei 186 bis 187° unter Wasserabgabe schmelzen. Werden dieselben zwischen zwei Uhrgläsern erwärmt, so sublimieren lange Nadeln, welche nach nochmaligem Umsublimieren und Trocknen den Fusionspunkt 129—129,5° zeigen. Die Analyse der Blättchen lieferte auf Phtalsäure stimmende Resultate:

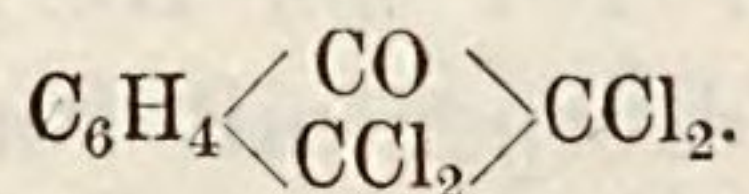
0,1583 g Substanz gaben 0,3342 g CO₂ und 0,0544 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden:
	für $C_6H_4(CO_2H)_2$:	
C	57,83	57,57
H	3,61	3,82.

Chlorierung des α -Hydrindenketones.

Th. Zincke¹⁾ beschreibt ein Tetrachlor- α -hydrindenketon, welches er durch Anlagerung von Chlor an sein Dichlorindenketon erhalten hat. Es war möglich, daß das α -Hydrindenketon durch Chlorierung denselben Körper lieferte. Da Zincke dieses Hydrinderivat vermittelt einer ganz anderen Synthese dargestellt hat, so würde hierdurch der beste Beweis erbracht werden, daß das aus Hydrozimmt-*o*-carbonsäure erhaltene Keton das Hydrindenskelett besitzt. In der That entstanden zwei Chlorsubstitutionsprodukte, von denen das eine sich mit Zincke's Tetrachlorhydrindenketon identisch erwies.

Tetrachlor- α -hydrindenketon.



Das α -Hydrindenketon wird in etwa der gleichen Menge Eisessig gelöst und die Lösung in einem mit Rückflußrohr versehenen Kölbchen zum gelinden Sieden erhitzt. Man leitet alsdann einen Strom von getrocknetem Chlor ein, welches anfangs vollständig absorbiert wird, während Chlorwasserstoff entweicht. Nachdem im leeren Raume des Kölbchens über der Flüssigkeit die hellgrüne Farbe des Chlors erschienen ist, wird etwa noch eine Stunde mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren und dann die essigsäure Lösung erkalten gelassen. Fast die ganze Masse erstarrt zu einem Aggregat von Krystallnadeln, welche aus Eisessig oder Alkohol, in dem die Substanz etwas schwerer als in Eisessig, aber immerhin leicht löslich ist, umkrystallisiert werden. Bei dem Abkühlen bilden sich außerordentlich leicht übersättigte Lösungen, welche erst bei starkem Reiben der Wände des Gefäßes mit einem Glasstabe oder beim Hineinwerfen eines fertigen Krystalles eine Menge feiner Nadeln ausscheiden. Wenn der Körper jedoch schon frühzeitig auskrystallisiert, so bildet er gewöhnlich dicke, gestreifte Nadeln, seltener rechteckige Tafeln, an denen eine schiefe End-

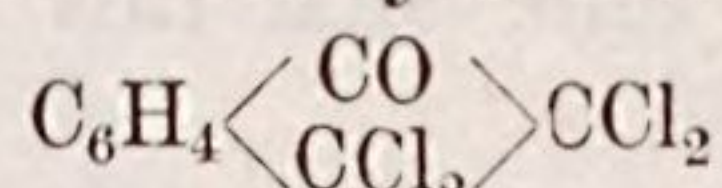
¹⁾ Ber. 20, 2053.

fläche erkennbar ist, mit verschiedenen Durchkreuzungszwillingen. Die Tafeln löschen auf der großen Fläche gerade aus, bilden also Combinationen der drei Pinakoide im monoklinen System. Der Schmelzpunkt der mehrmals umkrystallisierten Substanz liegt bei 104,5 bis 105,5°. Die ungereinigte Substanz und der Dampf der gereinigten zeigen einen eigentümlichen Geruch. Die Analyse stimmt auf die Formel des vierfach gechlorten Ketons:

- I. 0,1796 g Substanz gaben 0,2624 g CO₂ und 0,0307 g H₂O.
 II. 0,2285 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0,4872 g Ag₂Cl₂.

	Berechnet für C ₉ H ₄ OCl ₄ :	Gefunden:	
		I	II
C	40,00	39,84	—
H	1,48	1,89	—
Cl	52,59	—	52,74.

Es liegt also das Tetrachlorhydrindenketon von Zincke,



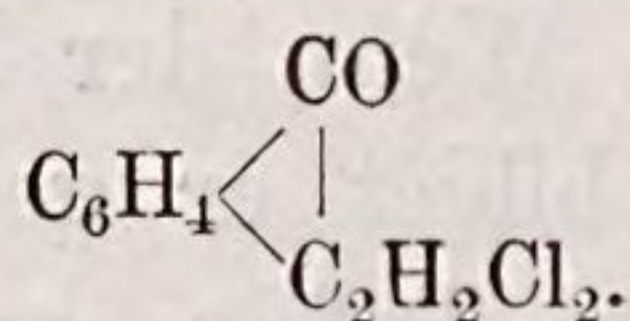
vor, welches in monoklinen Krystallen oder dicken, gestreiften Nadeln krystallisiert und bei 107 bis 108° schmilzt. Zur näheren Identifizierung wurde der Körper mit Natronlauge behandelt, wobei Zincke *o*-Trichlorvinylbenzoësäure erhalten hatte.

Nach seinen Angaben wurde das Tetrachlorhydrindenketon mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol erwärmt, und, nachdem es in Lösung gegangen, durch Schwefelsäure die Trichlorvinylbenzoësäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 159—160°, während Zincke 163° angiebt. Analysen:

- I. 0,1900 g Substanz gaben 0,2978 g CO₂ und 0,0382 g H₂O.
 II. 0,2026 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0,3453 g Ag₂Cl₂.

	Berechnet für C ₉ H ₅ O ₂ Cl ₃ :	Gefunden:	
		I	II
C	42,94	42,75	—
H	1,99	2,24	—
Cl	42,35	—	42,16.

Dichlor- α -hydrindenketon.



Wendet man bei der Chlorierung des Hydrindenketones zur Lösung die zehnfache Menge Eisessig an, so erhält man bei im

übrigen gleichem Verfahren, wie bei der Darstellung des Tetrachlorketones, ein zweifach gechlortes Keton. Offenbar ist die Erniedrigung des Siedepunktes durch die grössere Menge Eisessig die Ursache, daß hier nur zwei Atome Wasserstoff durch Chlor substituiert werden.

Das Dichlorhydrindenketon krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in dicken, gestreiften Nadeln, welche im Tageslicht oberflächlich gelb werden. Zuweilen, gewöhnlich bei der ersten Krystallisation aus Eisessig, erhält man rechteckige Tafeln, an denen zwei benachbarte Ecken abgestumpft sind. Da dieselben zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen, so stellen sie nach der Querfläche ausgebildete Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systemes vor, an denen hemimorphisch das Längsdoma auftritt. In einem Falle erhielt ich die rechteckigen Tafeln ohne die Abstumpfung der Ecken. Das Dichlorhydrindenketon schmilzt bei 74 bis 74,5° und zeigt den eigentümlichen Geruch des Tetrachlorhydrindenketones, nur intensiver.

Analysen:

- I. 0,1809 g Substanz gaben 0,3546 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.
- II. 0,2037 g Substanz gaben nach Carius 0,2891 g Ag₂Cl₂.
- III. 0,1342 g Substanz gaben nach Carius 0,1907 g Ag₂Cl₂.

Berechnet		Gefunden:		
für C ₉ H ₆ OCl ₂ :		I	II	III
C	53,73	53,44	—	—
H	2,99	3,26	—	—
Cl	35,32	—	35,12	35,16.

Da anzunehmen ist, daß in jeder der beiden Methylengruppen des α -Hydrindenketones ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist, so ist, wie wir oben gesehen haben, eine maleinoide und eine fumaroide Constitution möglich, von denen jede wieder in zwei geometrisch-isomeren und zwar optisch aktiven Formen auftreten muß. Eine Aggregation von parallel gelagerten Krystallen zeigte in zweiprozentiger essigsaurer Lösung (0,2735 g Substanz auf 12,6 ccm = 13,40 g Eisessig) in 10 cm langer Schicht allerdings keine optische Aktivität, es werden also in den Krystallaggregaten Gemenge zweier entgegengesetzt aktiven Isomeren vorliegen. Immerhin würden die Krystalle, falls sie, wie mir scheint, monoklin sind, durch den Hemimorphismus enantiomorph sein und wenigstens dadurch die unsymmetrische Constitution bezeugen.

Reduktionen des α -Hydrindenketones.

Durch Reduktion des Hydrindenketones mit Natriumamalgam oder Zink und Eisessig hoffte ich den Alkohol zu bekommen und durch Jodwasserstoffsäure direkt den Kohlenwasserstoff, das Hydrinden. Doch führten alle angestellten Versuche zu keinem günstigen Resultat. Bei den Reduktionen mit dreiprozentigem Natriumamalgam in alkalischer und saurer Lösung erhielt ich durch Ausziehen mit Äther oder Benzol harzige Produkte, welche sich bei höherer Temperatur sowohl unter gewöhnlichem wie vermindertem Drucke unter Entwicklung eines gelben Nebels zersetzten, nachdem vorher nur eine geringe Menge einer brenzlich riechenden Flüssigkeit übergegangen war. Aus den üblichen Lösungsmitteln blieben sie wiederum harzig zurück; nur durch Petroleumäther wurde aus der Benzollösung eine flockige, gelbliche Substanz gefällt, die nach wiederholtem Lösen und Fällen im Schmelzröhrchen zwischen 140 und 170° unter Bräunung zusammensickerte.

Analyse:

0,0966 g Substanz gaben 0,2851 g CO₂ und 0,0589 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für das Pinakon C ₁₈ H ₁₈ O ₂ :
C	80,48	81,20
H	6,77	6,76.

Wahrscheinlich liegt hier das noch nicht ganz reine Pinakon vor.

Mit Zinkstaub und Eisessig liefs sich das Keton nicht reducieren. Nach sechzehnständiger Erwärmung des Gemenges auf dem Dampfbade hinterliefs der ätherische Auszug der durch Soda neutralisierten Masse nach dem Eindunsten das Keton unverändert.

Bei sechsständigem Erwärmen des Hydrindenketones mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150 bis 160° erhielt ich durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Ausziehen mit Äther ein Harz von schwachem, eigentümlichem Geruch, welches in Äther und Benzol leicht, in Petroleumäther und Alkohol schwer löslich ist. Das Harz wurde in Benzol gelöst und durch Alkohol gefällt. Der braune, amorphe Niederschlag sickerte im Schmelzröhrchen bei 100 bis ca. 110° zusammen. Der harzige Rückstand aus dem Benzol destilliert nicht unzersetzt bei ungefähr 345°.

Nachdem ich schon den Hydrindenalkohol auf einem anderen Wege erhalten und constatirt hatte, dafs derselbe nicht unzersetzt

destillierbar ist, dagegen mit Wasserdampf übergetrieben werden kann, daß derselbe ferner bei der Behandlung mit Jodwasserstoff keine einfache Elimination der Hydroxylgruppe erleidet, wiederholte ich noch einmal die Reduktion des Ketones mit Natriumamalgam und versuchte außerdem, durch Behandlung der über Wasser geschichteten ätherischen Ketonlösung mit Natrium ein falsbares Produkt zu erhalten.

3 g Keton wurden in viel neunzigprozentigem Alkohol gelöst und die doppelte berechnete Menge Natriumamalgam eingetragen. Am folgenden Tage wurde aus der alkoholischen Lösung der Alkohol zum großen Teil abdestilliert, der Rückstand angesäuert und mit Wasserdampf abgeblasen. Dem übergegangenen Wasser wurde durch Äther ein braunes, fast unangenehm riechendes Öl entzogen, welches durch Impfung mit krystallisiertem Hydrindenalkohol nicht zum Erstarren zu bringen war. Die Ausbeute betrug nur fünf Tropfen, welche, in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre im Paraffinbade zum Sieden gebracht, den Siedepunkt 179° zeigten. Die Hauptmenge des Ketones hatte sich in ein gelbbraunes Harz verwandelt, an dem Krystallisationsversuche fruchtlos blieben. Dasselbe wurde einmal aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, dann noch zweimal aus verdünntem, siedenden Alkohol durch Erkaltenlassen abgeschieden. Der amorphe Körper hatte hierdurch die weiche Beschaffenheit verloren und besaß eine rötlichgelbe Farbe. Er begann im Schmelzröhrchen bei 85° zu erweichen und schmolz zwischen 103 und 107° zusammen.

Analyse:

0,1525 g Substanz gaben 0,5015 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .

Gefunden:

C 89,69

H 6,51.

Das in ätherischer Lösung über Wasser mit Natrium reduzierte Keton hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als angenehm riechendes Öl, welches allmählich Krystalle ausschied, die abgesaugt und mit Ätherpapier abgepreßt wurden. Sie waren so hübsch weiß geworden und begannen bei ungefähr 104° sehr unrein zu schmelzen. Am folgenden Tage hatten sie eine gelbe Farbe und eine weiche Beschaffenheit angenommen.

Analyse:

0,1261 g Substanz gaben 0,3720 g CO_2 und 0,0746 g H_2O .

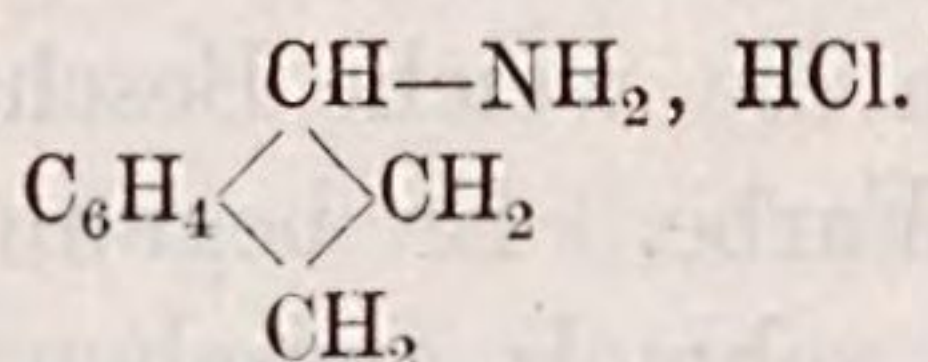
	Gefunden:	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₂ :
C	80,44	81,20
H	6,57	6,76.

Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl erwies sich als unverändertes Hydrindenketon; es destillierte grösstenteils zwischen 234 und 241° und gab mit Hydroxylamin ein Oxim, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 140—141° zeigte.

Reduktion des α-Hydrindenketoximes.

Um das Hydrindenketon in den Alkohol, aus welchem ich das Hydrinden selbst zu gewinnen hoffte, überzuführen, mußte ein Umweg eingeschlagen werden. Goldschmitt¹⁾ hat gefunden, daß es durch Anwendung von Natriumamalgam leicht gelingt, Oxime zu reducieren. Es war deshalb wahrscheinlich, daß auch das Hydrindenketoxim durch Reduktion das Amin lieferte. Aus diesem konnte dann durch Behandlung mit salpetriger Säure der Alkohol erhalten werden.

Salzsaures α-Hydrindenamin.



Das α-Hydrindenketoxim wird in neunzigprozentigem Alkohol gelöst und in die durch Eisessig schwach sauer gehaltene Lösung portionenweise zweiundeinhalbprozentiges Natriumamalgam eingetragen, bis aus einer Probe der Flüssigkeit durch Wasserzusatz keine Nadeln von dem Ketoxime mehr ausfallen, wozu etwa die doppelte berechnete Menge Natriumamalgam notwendig ist. Die alkoholische Lösung des essigsauen Amines wird dann durch Wasser verdünnt und durch Eindampfen von dem grössten Teile des Alkohols befreit. Durch Ausschütteln mit etwas Äther reinigt man die Masse von einer geringen Menge unveränderten Ketoximes, fügt dann Ätznatron hinzu und extrahiert die Base mit Äther. Aus der durch geschmolzenes Glaubersalz oder Ätzkali gut getrockneten ätherischen Lösung wird durch Einleiten von Chlor-

¹⁾ Ber. 19, 3232.

wasserstoff das salzsaure Salz der Base in weißen Nadeln ausgefällt. Wenn man aus der Reduktionsflüssigkeit den Alkohol nicht genügend abdestilliert hat, so bildet sich unter dem Äther eine alkoholische Lösung des salzsauren Amines, welches daraus durch Eindampfen gewonnen werden kann, jedoch nicht so rein erhalten wird, wie das aus dem alkoholfreien Äther durch Salzsäuregas in Nadeln ausgefällt. Die Ausbeute an salzsaurem Hydrindenamin ist eine quantitative zu nennen, da sie etwa 100 Prozent des angewandten Hydrindenketoximes beträgt.

In Wasser ist der neue Körper außerordentlich leicht löslich, und krystallisiert aus demselben bei ganz vorsichtigem Verdunsten in Prismen, sonst gewöhnlich in Nadeln. Ebenfalls leicht löslich ist er in Alkohol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Benzol. Zur Reinigung wird das Salz am besten zuerst durch Erhitzen im Trockenkasten von anhaftender Salzsäure befreit und dann aus möglichst wenig absolutem Alkohol, der nach erfolgter Auflösung mit dem doppelten Volumen Benzol verdünnt wird, umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz zeigt ebenso, wie die aus Wasser oder reinem Alkohol umkrystallisierte, den Schmelzpunkt 208°.

Analyse:

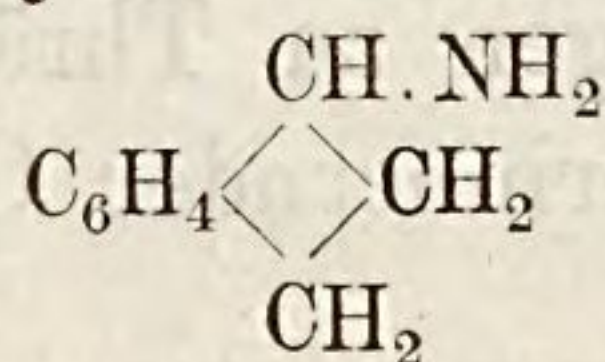
0,2826 g Substanz gaben bei der Fällung mit $\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2$

0,2352 g Ag_2Cl_2 .

Berechnet		Gefunden:
für C ₉ H ₁₁ N.HCl:		
Cl	20,94	20,60.

Bei dem Erhitzen des salzsauren Hydrindenamines im Reagenzrohr sublimiert ein Teil, außerdem destilliert ein in Wasser unlösliches Öl, während ein verkohlter Rückstand bleibt.

α -Hydrindenamin.



Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Hydrindenamin in Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt. Das sich ausscheidende Öl wird in Äther aufgenommen, durch Ätzkali oder entwässertes Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Es ist jedoch nicht nötig, zur Isolierung der Base zuerst das salzsaure Salz herzustellen, man kann vielmehr direkt die alkalisch gemachte Reduktionsmasse des Ketoxi-

mes, bevor man die Base mit Äther auszieht, mit Wasserdampf abblasen. Die Base wird leicht übergetrieben und kann von dem Wasser durch Aufnehmen in Äther geschieden werden. Schon bei der zweiten Destillation geht das α -Hydrindenamin mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes constant bei $220,5^{\circ}$ bei 747 mm Barometerstand als farblose Flüssigkeit über. Der Geruch der freien Base ist süßlich und erinnert an den des Anilins. Rotes Lackmuspapier wird von der Base gebläut.

Analysen:

- I. 0,2593 g Substanz, im geschlossenen Röhrchen abgewogen, gaben 0,7738 g CO_2 und 0,1906 g H_2O .
- II. 0,1976 g Substanz, im Röhrchen abgewogen, gaben 17,7 ccm feuchten Stickstoff bei $9\frac{3}{4}^{\circ}$ und 750 mm Druck.

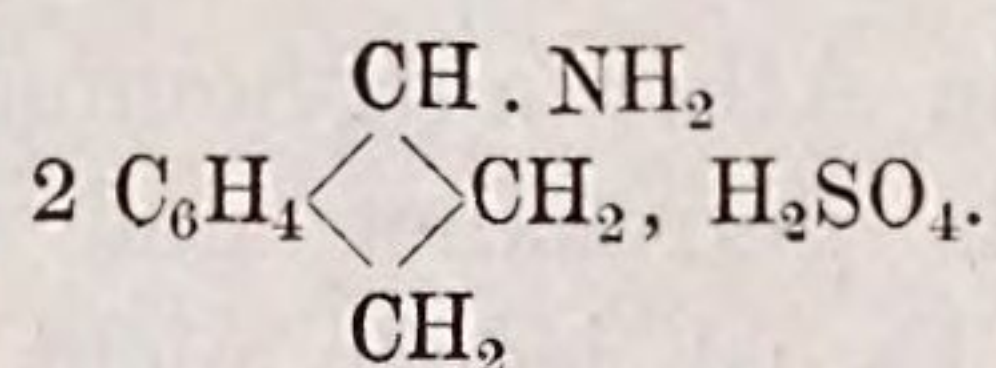
	Berechnet	Gefunden:	
	für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$:	I	II
C	81,20	81,37	—
H	8,27	8,16	—
N	10,53	—	10,59.

An der Luft zieht das Hydrindenamin begierig Kohlensäure an und verwandelt sich in das feste kohlensaure Salz, welches sich bei dem Übergießen mit Salzsäure unter Brausen löst.

Beim Erwärmen einiger Tropfen der Base mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der den Isonitrilen eigentümliche Geruch auf, welcher jedoch durchaus nicht so widerlich erscheint, wie der des aus Anilin auf gleiche Weise erhaltenen Isonitriles.

Werden einige Tropfen der Base mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff erwärmt, die Masse bis auf die Hälfte eingedampft und mit Quecksilberchlorid versetzt, so bildet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag, welcher beim Kochen in einen schwarzen übergeht, während ein die Augen zu Thränen reizender Dampf und ein täuschend an Rettige erinnernder Geruch auftritt.

Schwefelsaures α -Hydrindenamin.



Beim Versetzen von Hydrindenamin mit verdünnter Schwefelsäure gerät die Masse in heftiges Sieden und wird nach kurzer

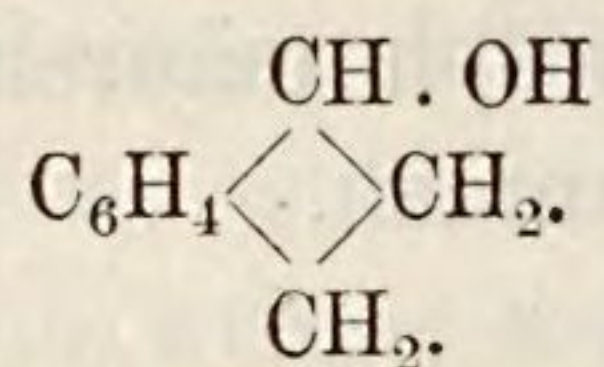
Zeit fest. Das entstandene schwefelsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, wenn auch nicht so sehr, wie das salzsaure Salz, so daß es sich aus Wasser bequem umkrystallisieren läßt. Es scheidet sich aus demselben in Blättchen aus, welche, bei 85° getrocknet, zwischen 256 bis 257° unter Dampfentwicklung schmelzen. Im Glühröhrchen erhitzt, verkohlt die Substanz, während eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche den Geruch der freien Base zeigt, sich in dem kälteren Teile des Röhrchens niederschlägt.

Analyse:

0,1524 g Substanz gaben bei dem Füllen der wässerigen Lösung mit BaCl₂ 0,0965 g BaSO₄.

Berechnet	Gefunden:
für (C ₉ H ₁₂ N) ₂ SO ₄ :	
SO ₄ 26,38	26,09.

α-Hydrindenalkohol.

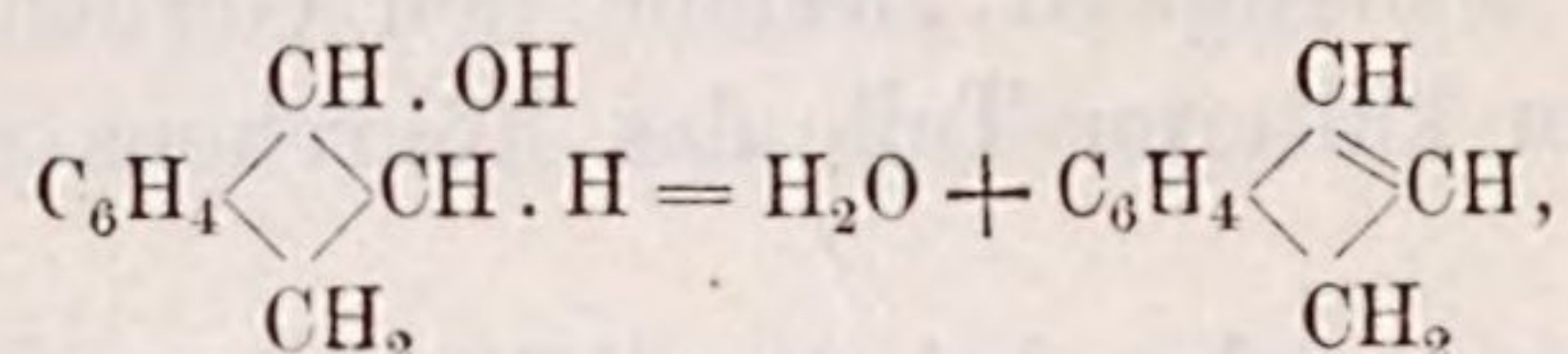


Das salzsaure Hydrindenamin wird in Wasser gelöst, mit einer halb so großen Menge salpetrigsauren Natriums versetzt, und die Mischung im Wasserbade erwärmt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung eine braune, harzige Flüssigkeit abscheidet. Aus der letzteren läßt sich durch Fraktionieren der Alkohol nicht rein isolieren; die Siedetemperatur, welche anfangs bei ungefähr 230 bis 232° liegt, sinkt langsam bei den späteren Destillationen, und die Destillate geben bei der Verbrennung nur annähernd auf den Hydrindenalkohol stimmende Resultate. Wird die obige Reaktionsmasse mit Wasserdampf abgeblasen, so destilliert mit den Wasserdämpfen, während eine kohlige Substanz zurückbleibt, ein gelbliches Öl, welches, in Äther aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben gewöhnlich flüssig bleibt. Wenn man dieses Öl destilliert, so geht es stets trübe über und zwar das erste Mal hauptsächlich zwischen 219 und 233°, das zehnte Mal zwischen 187 und 202°. Nach neun- und zehnmaligem Destillieren — die Vorlage enthielt bei dieser Manipulation etwas geschmolzenes Chlorcalcium — gab die Substanz die folgenden Analysenresultate:

- I. 0,2066 g Substanz gaben 0,6825 g CO₂ und 0,1342 g H₂O.
- II. 0,1646 g Substanz gaben 0,5461 g CO₂ und 0,1057 g H₂O.

	Gefunden:		Berechnet
	I	II	für C ₉ H ₈ (Inden):
C	90,07	90,48	93,10
H	7,22	7,14	6,89.

Um das Wasser vollständig abzuscheiden und womöglich zu dem Kohlenwasserstoff Inden zu gelangen:



wurde die Substanz mit entwässertem Chlorzink erhitzt. Unter starker Nebelbildung destillierte zwischen 180 bis 230° eine trübe Flüssigkeit, welche noch den naphthalinartigen Geruch der angewandten Substanz besaß. Nachdem sie eine Nacht neben Phosphorsäureanhydrid im Exsiccator gestanden, war sie klar geworden und zeigte eine blaue Fluorescenz, welche nach einigen Tagen wieder verschwand. Das Phosphorsäureanhydrid hatte eine hübsche kirschrote Färbung angenommen.

Analyse:

0,1688 g Substanz gaben 0,5675 g CO₂ und 0,1187 g H₂O.

	Gefunden:		Berechnet für	
			C ₉ H ₈ (Inden):	C ₉ H ₁₀ (Hydrinden):
C	91,68		93,10	91,53
H	7,81		6,89	8,47
	<u>99,49</u>			

Der Analyse nach scheint fast das Hydrinden vorzuliegen, nur ist nicht zu verstehen, wie sich dasselbe aus dem Hydrindenalkohol bilden sollte. Leider besaß ich zu wenig Substanz, um den Körper genauer zu untersuchen.

Durch Destillation ist, wie wir gesehen haben, der α-Hydrindenalkohol nicht zu reinigen. Das mit Wasserdampf übergetriebene gelbliche Öl enthält noch 0,7 bis 0,9 Prozent Kohlenstoff zu wenig, durch starkes Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe oder durch Impfung mit einem schon vorhandenen Krystall läßt es sich jedoch in eine feuchte, krystallinische Masse verwandeln, aus welcher durch Abpressen zwischen Fließpapier, welches man mit Äther angefeuchtet hat, der reine Hydrindenalkohol als eine feste, weiße Substanz vom Schmelzpunkt 54—54,5° erhalten wird.

Analysen:

I. Mit Fließpapier gut abgepresst.

0,1510 g Substanz gaben 0,4479 g CO_2 und 0,1034 g H_2O .

II. Zwischen mit Äther angefeuchtetem Fließpapier mehrere Male abgepresst.

0,1611 g Substanz gaben 0,4752 g CO_2 und 0,1102 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden:	
	für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$:	I	II
C	80,60	80,89	80,44
H	7,43	7,61	7,60.

Die Hoffnung, von dem Hydrindenalkohol zu dem Kohlenwasserstoff Hydrinden zu gelangen, hat sich nicht verwirklicht. Ich habe die Überführung sowohl durch Reduktion mit Jodwasserstoff, als auch durch Behandlung des Alkohols mit Bromwasserstoff und Reduktion des Produktes versucht. Bei dem ersten Versuch wurden 1,5 g Hydrindenalkohol mit destillierter, durch etwas Quecksilber entfärbter Jodwasserstoffsäure zusammen am Rückflusskühler gekocht. Es fand sofort bei dem Erwärmen starke Jodausscheidung statt, durch welche heftiges Stößen hervorgerufen wurde, weshalb zur Entfernung des Jodes etwas roter Phosphor hinzugefügt wurde. Nach zweistündigem Kochen wurde die Masse alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde destilliert. Oberhalb 182° gingen etwa drei Tropfen über, die den Geruch des unveränderten Alkoholes zeigten, dann stieg das Thermometer bis 345° , bei welcher Temperatur noch einige braune Tropfen mit schwach grünlicher Fluorenz übergingen. Es war also jedenfalls eine Condensation eingetreten.

Auch durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in den zum Schmelzen erwärmten Alkohol wurde kein besseres Resultat erzielt. Es trat Temperaturerhöhung ein, während die Masse sich bräunte. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Schütteln mit Natronlauge entfernt, das Jodid mit Äther ausgezogen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Bei dem Verdunsten des Äthers bräunte sich das Produkt wiederum und verwandelte sich in eine zähe Schmiere.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hydrindenalkohol bildete sich unter Erwärmung auf etwa 70° , so daß der Alkohol sofort schmolz, ein braunes, flüssiges Produkt, welches am

anderen Tage mit Wasser gewaschen und nochmals der Einwirkung von Bromwasserstoff ausgesetzt wurde. Es wurde dann mit Eisessig, granuliertem Zink und einem Tropfen Platinchloridlösung reduziert, die Masse nach vierundzwanzig Stunden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abgetrieben. Dem überdestillierten Wasser wurde durch Äther ein naphthalinartig riechendes Öl entzogen, welches zwischen ungefähr 229 bis 232° destillierte.

Analyse:

0,1619 g Substanz gaben 0,4879 g CO₂ und 0,1004 g H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O:
C	82,19	82,19
H	6,89	6,85.

Ein anderes Mal wurde das Einwirkungsprodukt von Bromwasserstoff auf Hydrindenalkohol nach dem Waschen mit Wasser und Ausziehen mit Chloroform, dem einzig guten Lösungsmittel, in heißem Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, bis die Flammenprüfung mittelst eines Kupferoxydstückchens kein Brom mehr erkennen ließ. Die schwarzbraune Masse wurde dann angesäuert, wodurch sie gelbbraun wurde, und mit Wasserdampf abgeblasen. Das übergetriebene Öl wurde dem Wasser durch Äther entzogen und destilliert, wobei zwei Fraktionen, 210 bis 217° und 217 bis 223°, aufgefangen wurden. Die letztere wurde analysiert:

0,1965 g Substanz gaben 0,5924 g CO₂ und 0,1510 g H₂O.

Gefunden:

C 82,22

H 8,54.

Die Hauptmasse des Reduktionsproduktes war bei dem Abtreiben mit Wasserdampf als gelbbraunes Harz zurückgeblieben, an welchem Krystallisationsversuche fruchtlos blieben.

Die Reduktion des Hydrindenbromides mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung war nicht gut durchführbar, da das Einwirkungsprodukt von Bromwasserstoff auf Hydrindenalkohol nur sehr schwer in heißem Alkohol löslich ist und sich schon bei geringer Verdünnung desselben ausscheidet. Es ist demnach unmöglich, aus dem α-Hydrindenalkohol das Hydrinden darzustellen.



Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Ludwig Arnold König, Sohn des verstorbenen Majors Wilhelm König in Bückeburg, wurde am 3. März 1862 zu Blomberg in Lippe geboren und genoß daselbst, wohnend bei seinen Großeltern, auch den Elementarunterricht. Nach vollendetem zwölften Lebensjahre besuchte er die Gymnasien in Lemgo und Detmold und legte Ostern 1884 die Maturitätsprüfung ab. Mit dem Zeugnisse der Reife entlassen, besuchte er, um sich dem Studium der Chemie zu widmen, die technische Hochschule zu Dresden und die Universitäten zu Heidelberg, Straßburg und Leipzig. Außer mit Chemie beschäftigte er sich mit Physik, Zoologie und vergleichender Anatomie, Mineralogie, Petrographie und Geologie. Er hörte die Vorlesungen der Herren Professoren Schmitt, Töpler Fuhrmann, v. Bunsen, Bernthsen, Fittig, Rose, Wislicenus, Hankel, Wiedemann, Leuckart, Zirkel, Credner, Ostwald, v. Meyer, Weddige, Pfeffer, sowie der Herren Privatdocenten Koppel, Krone, Beckmann und Behrend. Außerdem besuchte er die chemischen Laboratorien der Herren Professoren Hempel, v. Bunsen, Rose und Wislicenus und das physikalische Praktikum des Herrn Professor Hankel.

Gern ergreift der Verfasser die Gelegenheit, seinen verehrten Lehrern auch an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank auszusprechen.

König, Arnold

Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe enthaltend
eine Berechnung des relativen Abstandes v. Kohlenstoffatomen bei doppelter
und einfacher Bindung, sowie ein Beitrag zur Kenntnis der
Hydrindenderivate

Leipzig 1889

Diss.chem. 12-96/107

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586314-9